



Interdiffusion et déformations dans des multicouches Cu/Ni et Mo/V: Diffraction des rayons X et simulation de la cinétique

Mohamed-Chérif Benoudia

► To cite this version:

Mohamed-Chérif Benoudia. Interdiffusion et déformations dans des multicouches Cu/Ni et Mo/V: Diffraction des rayons X et simulation de la cinétique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2009. Français. NNT : . tel-00429887

HAL Id: tel-00429887

<https://theses.hal.science/tel-00429887>

Submitted on 4 Nov 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE III

**Interdiffusion et déformations
dans des multicouches
Cu/Ni et Mo/V:
Diffraction des rayons X et
simulation de la cinétique**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL CEZANNE

Faculté des Sciences et Techniques

Discipline: Matériaux, Microélectronique et Nanosciences

Présentée par:

Mohamed-Chérif BENOUDIA

le 1 Juillet 2009

Directeur de thèse: Prof. Olivier THOMAS

École doctorale: Physique et Sciences de la Matière

Membres du Jury

Rapporteurs:	Bruno Gilles	Directeur de recherche CNRS, SIMAP, Grenoble
	Zoltán Erdélyi	Professeur assistant, Université de Debrecen
Examineurs:	Guy Tréglia	Directeur de recherche CNRS, CINAM, Marseille
	Jean-Marc Roussel	Maitre de conférence, Université Paul Cézanne, Marseille
Directeur de thèse:	Olivier Thomas	Professeur, Université Paul Cézanne, Marseille
Invité:	Stéphane Labat	Maitre de conférence, Université Paul Cézanne, Marseille

Année 2009

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été mené à Marseille au laboratoire TECSSEN, qui a fusionné avec d'autres laboratoires pour devenir l'Institut Matériaux Microélectronique Nanoscience de Provence (IM2NP), unité mixte de recherche du CNRS 6242. Je tiens à remercier messieurs Bernard PICHAUD et Rachid BOUCHAKOUR les deux directeurs de laboratoire que j'ai connu pour m'avoir accueilli et permis de finir cette thèse.

Mes remerciements vont également à Guy TREGLIA, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Un grand merci à messieurs Bruno GILLES et Zoltán ERDÉLYI d'avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Cette thèse a commencé avec un projet BALATON entre notre équipe et celle du département de physique du solide à l'université de Debrecen en Hongrie dirigée par le professeur Dezső BEKE, qui a effectué les dépôts des multicouches, et avec qui nous avons eu plusieurs échanges durant de ce travail de thèse. Je tiens à remercier le professeur Dezo BEKE, Gábor LANGER et Miklos KIS-VARGA qui m'ont très bien accueilli à Debrecen.

Les mesures effectuées à l'ESRF ont été effectuées en collaboration avec Hubert RENEVIER que je remercie pour avoir été disponible durant la semaine passée à Grenoble.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont encadré et aidé tout au long de cette thèse en particulier mon directeur de thèse Olivier THOMAS et mes deux tuteurs Stéphane LABAT et Jean-Marc ROUSSEL.

Merci à Fengju GAO pour sa participation à ce travail de recherche, et de l'aide qu'elle m'a apportée.

Je tiens à remercier également Marc GAILHANOU pour sa disponibilité et de sa serviabilité, ainsi que tous les gens des services 261 et 262 de la faculté des sciences de St Jérôme.

Je tiens également à remercier les deux co-bureau et amis Michel EBERLEIN et Toufik OULED KHACHROUM pour les bons moments qu'on a passé ensemble.

Je remercie aussi tous les thésards que j'ai côtoyé durant cette thèse et en particulier Vladimir VIDAL et Alexandre BERCHE pour le soutien qu'ils m'ont apporté.

Un grand merci à mes parents, mes frères et sœurs et tous les membres de ma famille qui m'ont soutenu et aidé tout au long de mon parcours universitaire.

Merci à mes amis en France et en Algérie qui m'ont apporté leur soutien.

Sommaire:

Introduction générale 1

Chapitre I: Interdiffusion et contraintes dans les multicouches

1. Théorie de la diffusion 4

- 1.1. Lois de Fick 4
- 1.2. Applications aux cas des multicouches 5
- 1.3. Mécanismes de diffusion 11

2. Interdiffusion ou diffusion mutuelle 11

- 2.1. Coefficient de diffusion intrinsèque 11
- 2.2. Coefficient d'interdiffusion 12

3. Approche atomistique 14

- 3.1. Interdiffusion à l'échelle atomique 14
 - 3.1.1. Expression de la mobilité 17
 - 3.1.2. Cas d'un système idéal 17
- 3.2. Effets d'une forte asymétrie de diffusion sur la cinétique dans un système A/B 20

4. Théorie de l'élasticité 21

- 4.1. Contraintes et déformations 21
 - 4.1.1. Tenseurs de contraintes et de déformations 21
 - 4.1.2. Loi de Hooke 22
 - 4.1.3. Représentation matricielle de Voigt 22
- 4.2. Cas particuliers 23
 - 4.2.1. Cas du système cubique 23
 - 4.2.2. Cas des matériaux isotropes 24
- 4.3. Cas des systèmes épitaxiés 24
 - 4.3.1. Couches minces déposées sur un substrat 24
 - 4.3.2. Bicouche A/B 25

5. Effets des contraintes sur la diffusion 26

- 5.1. Modification de la mobilité atomique 27
- 5.2. Introduction d'un terme de contrainte dans le flux 27
- 5.3. Modification des conditions aux limites ou de la géométrie du milieu 27

6. Conclusion 28

Chapitre II: Présentation des systèmes et techniques expérimentales

1. Présentation des systèmes	32
1.1. Le système Cu-Ni	32
1.1.1. Propriétés structurales et élastiques	32
1.1.2. Diffusion dans le système Cu-Ni	32
1.2. Le système Mo-V	34
1.2.1. Propriétés élastiques	34
1.2.2. Diffusion dans le système Mo-V	35
2. Techniques expérimentales	36
2.1. Technique de dépôt	36
2.1.1. Principe de la pulvérisation magnétron	36
2.1.2. Présentation du dispositif expérimental	37
2.1.3. Paramètres de dépôt	37
2.2. Recuits des multicouches	38
2.2.1. Dispositif expérimental de recuit des multicouches Cu/Ni	38
2.3. Technique de caractérisation: Diffraction des rayons X	39
2.3.1. Principes généraux de la diffraction des rayons X	41
2.3.2. Dispositifs expérimentaux de diffraction des rayons X	42
2.3.3. Géométries de diffraction	44
2.3.4. Comparaison entre les mesures enregistrées au laboratoire et celles enregistrées à l'ESRF	46
3. Conclusion	46

Chapitre III: Détermination de la structure de multicouches par diffraction des rayons X

1. Diffraction des rayons X par une multicouche	51
1.1. Intensité diffractée par une multicouche	51
1.2. Cas de la multicouche idéale	52
2. Détermination de la structure d'une multicouche, méthode directe	56
2.1. Approche de Guinier	56
2.2. Approche avec plusieurs harmoniques	63
3. Détermination de la structure d'une multicouche par simulation de l'intensité diffractée	67
3.1. Prise en compte du désordre structural	67
3.2. Simulations avec le programme SUPREX	68
3.2.1. Affinement de la structure avec SUPREX	70
3.2.2. Modèles aux interfaces avec SUPREX	70
3.2.3. Limites du logiciel SUPREX	72

4. Conclusion	72
----------------------------	-----------

Chapitre IV: Évolution de la structure d'une multicouche lors d'un recuit

1. Évolution des intensités des satellites lors d'un recuit: Solution analytique sans asymétrie de diffusion	76
2. Évolution temporelle des intensités des satellites lors d'un recuit isotherme: solution numérique avec asymétrie de diffusion	78
2.1. Modèle d'interdiffusion du programme	78
2.1.1. Évolution du profil de concentration	80
2.2. Modèle élastique du programme	81
2.2.1. Évolution de la distance moyenne entre plans lors du recuit	82
2.3. Calcul du spectre de diffraction avec le programme	84
2.3.1. Principe général	84
2.3.2. Prise en compte du désordre structural	85
2.4. Déroulement du programme	86
3. Relation entre le coefficient de diffusion et l'intensité des satellites	87
3.1. Effet des facteurs de diffusion atomiques	88
3.2. Effet du profil de déformation	88
3.3. Effets du modèle élastique	89
3.4. Effet de l'évolution de la distance parallèle	90
3.5. Effets de la taille fini de la multicouche	91
3.6. Cas de la présence d'asymétrie de diffusion	92
4. Évolution des intensités des satellites lors d'un recuit	94
5. Conclusion	96

Chapitre V: Résultats expérimentaux et discussions

1. Multicouches Cu/Ni	100
1.1. Présentation des échantillons	100
1.2. Détermination de la structure des multicouches Cu/Ni avant recuit	101
1.2.1. Analyse de la texture	101
1.2.2. Analyse structurale	102
1.2.3. Introduction de la fonction instrumentale	105
1.2.4. Estimation du désordre avec le logiciel SUPREX	105
1.2.5. Simulation des spectres avant recuit avec le programme	107
1.3. Évolution des structures des multicouches Cu/Ni lors d'un recuit	108
1.4. Simulation de l'évolution de la structure d'une multicouches Cu/Ni lors d'un recuit	111

1.4.1. Détermination du coefficient de diffusion	115
1.5. Conclusion sur les multicouches Cu/Ni	116
2. Multicouches Mo/V	116
2.1. Présentation des échantillons	116
2.2. Détermination de la structure des multicouches Mo/V avant recuit	117
2.2.1. Analyse de la texture	117
2.2.2. Analyse structurale	118
2.2.3. Estimation du désordre avec le logiciel SUPREX	121
2.2.4. Prise en compte du désordre structural dans le programme	123
2.3. Évolution de la structure des multicouches Mo/V lors d'un recuit	124
2.4. Simulation de l'évolution du spectre lors d'un recuit	125
2.5. Conclusion sur les échantillons Mo/V	127
3. Conclusion	127
<u>Conclusion générale</u>	131

Introduction générale

Dans un système miscible A-B la différence de taille entre les deux éléments A et B provoque, lors de l'interdiffusion, un gradient de déformation qui dépend directement des conditions aux limites imposées. Les contraintes mécaniques qui en résultent peuvent avoir en retour un effet important sur la cinétique de diffusion. D'autre part la limite élastique étant plus élevée dans les systèmes de petite taille on peut s'attendre à ce que le couplage diffusion-contraintes soit plus marqué dans les nano-objets.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'interdiffusion et des contraintes dans des systèmes métalliques modèles en couplant la diffraction des rayons X connue pour sa très grande sensibilité aux variations de distances inter-réticulaires et la modélisation. Les systèmes modèles choisis ici sont des multicouches métalliques épitaxiées sur MgO réalisées à l'université de Debrecen dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Professeur Beke. Les multicouches permettent d'étudier les tous premiers stades de l'interdiffusion sans avoir à faire appel à des techniques d'analyse de surface. Deux couples métalliques ont été choisis : Cu-Ni et Mo-V. Ces deux systèmes sont totalement miscibles et présentent une différence de taille notable (quelques %) mais suffisamment faible pour préserver l'épitaxie cohérente. Par ailleurs dans ces deux systèmes le coefficient de diffusion dépend fortement de la concentration ce qui doit donner lieu lors de l'interdiffusion à des profils de concentration très asymétriques.

Ce manuscrit de thèse est construit de la façon suivante. Le chapitre I rappelle les équations fondamentales de la diffusion et les bases de l'élasticité linéaire, appliquées à des multicouches. Le modèle d'Ising cinétique utilisé dans ce travail pour décrire l'interdiffusion à l'échelle atomique est également présenté. Dans le chapitre II sont présentées les caractéristiques principales des systèmes étudiés (Cu-Ni et Mo-V) : diagramme de phase, coefficients de diffusion, constantes élastiques. Les outils expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail sont également présentés : méthodes de dépôt, recuits, diffraction des rayons X. Le chapitre III décrit la diffraction par une multicouche et les outils de modélisation nécessaires pour extraire la structure à partir d'un spectre expérimental. Il est possible en effet de déterminer à la fois les champs de déformation et de concentration si toutefois on dispose d'un modèle réaliste qui lie ces deux grandeurs entre elles. Au cours d'un recuit, l'évolution du profil de concentration s'accompagne d'un changement du profil de distances. Il en résulte une évolution du spectre de diffraction (variation des intensités des satellites, déplacement angulaire du spectre) qui est caractéristique du mode d'interdiffusion mais également du couplage entre composition et déformation. Ces aspects sont décrits dans le chapitre IV à l'aide des outils numériques mis en place lors de ce travail de thèse. Enfin, la méthodologie étant en place, le chapitre V décrit l'étude expérimentale de l'interdiffusion dans les multicouches Cu-Ni et Mo-V étudiées ainsi que la simulation qui permet d'extraire de ces spectres expérimentaux un modèle d'interdiffusion.

CHAPITRE I

Interdiffusion et contraintes dans les multicouches

Dans ce chapitre, nous nous intéressons en premier lieu à la théorie de la diffusion des atomes dans des systèmes binaires, nous présentons ainsi les grandeurs qui décrivent cette diffusion. Nous abordons ensuite le cas plus particulier de l'interdiffusion, et les résultats récents sur les systèmes qui ont la particularité d'avoir une forte asymétrie de diffusion. La deuxième partie est axée sur la théorie de l'élasticité, nous commençons par des rappels généraux, puis nous exposons le cas plus particulier des multicouches déposées sur substrats. Pour finir ce chapitre, nous rappelons brièvement les modifications des équations de diffusion pour prendre en compte l'effet des contraintes.

1. Théorie de la diffusion

Il est utile de rappeler les notions générales de la diffusion des atomes dans le solide avant de s'intéresser à des systèmes plus particuliers. Les lois de Fick constituent les premières lois phénoménologiques dédiées à l'étude de la diffusion [PHI85][GLI99][GHE01][ALL03].

1.1. Lois de Fick

Pour que le processus de diffusion se produise un gradient de concentration est nécessaire. Ce processus est régi par les lois de Fick. La première relie le flux de diffusion \vec{j} (nombre d'atomes qui traversent une unité de surface par unité de temps) au gradient de concentration à l'aide d'un tenseur de rang 2 appelé tenseur de diffusion \tilde{D} :

$$\vec{j} = -\tilde{D} \overrightarrow{\text{grad}} c \quad (1.1)$$

La concentration c étant donnée en nombre d'atomes par unité de volume.

En régime non permanent, le flux de diffusion et la concentration sont fonction du temps et de la position. Afin de pouvoir déterminer le coefficient de diffusion, il est nécessaire de prendre en compte la conservation de la matière. Dans le cas où les particules ne participent pas à une réaction (réaction chimique, réaction entre les différents types de sites dans le cristal, etc.), on utilise la relation de continuité:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0 \quad (1.2)$$

En combinant les deux relations précédentes, on retrouve la seconde loi de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (\tilde{D} \overrightarrow{\text{grad}} c) \quad (1.3)$$

Dans le cas des cristaux cubiques ou des systèmes isotropes, le tenseur de diffusion se réduit à un scalaire D , la première loi de Fick devient:

$$\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}} c \quad (1.4)$$

Dans le cas où le coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration, la deuxième loi de Fick s'écrit:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (1.5)$$

Si la concentration ne varie que dans la direction x , elle devient:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.6)$$

Cette équation différentielle linéaire du second ordre peut être résolue en introduisant des conditions initiales et aux limites. Les solutions peuvent être très différentes suivant ces conditions. Nous allons dans ce qui suit la résoudre pour des conditions correspondantes à une multicouche.

1.2. Applications aux cas des multicouches

On présente ici le détail des calculs montrés dans le livre de Glicksman [GLI99], qui relie l'évolution de la concentration en fonction du temps au coefficient de diffusion, en résolvant les lois de Fick dans le cas d'une multicouche.

La résolution des lois de Fick est effectuée par la méthode de séparation des variables et série de Fourier. Le résultat nous sera utile par la suite dans l'interprétation de l'évolution des spectres de diffraction lors d'un recuit. Une multicouche (infinie) peut être décrite comme une demi bicouche AB où les flux sont nuls aux deux extrémités. On considère $2h$ comme l'épaisseur de la couche A et $2l$ l'épaisseur totale de la bicouche comme montré sur la figure 1-1. En se limitant à une étude sur la moitié de la bicouche l et en prenant comme origine le centre de la couche A, les conditions aux bords sont données comme suit:

$$\forall t \begin{cases} \left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \\ \left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=l} = 0 \end{cases} \quad (1.7)$$

Si on considère que c_0 est la concentration dans la couche A, dans une bicouche AB les conditions initiales sont donc données comme suit:

$$\begin{cases} c(x, 0) = c_0 & \text{pour } 0 \leq x < h \\ c(x, 0) = 0 & \text{pour } h < x \leq l \end{cases} \quad (1.8)$$

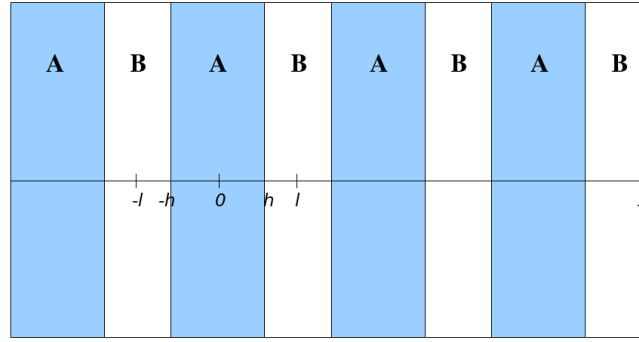


Fig 1-1: Représentation d'une multicouche [GLI99]

On peut résoudre les équations de Fick en posant la concentration comme le produit d'une fonction périodique $X(x)$, et d'une fonction qui dépend du temps $T(t)$. Ces deux termes représentent la dépendance spatiale et temporelle de la concentration. A une constante près, la concentration s'écrit donc:

$$c(x, t) = X(x) T(t) \quad (1.9)$$

Dans le cas d'un flux linéaire, la seconde loi de Fick s'écrit:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.10)$$

En remplaçant la concentration par son expression, et en séparant les variables suivant leur dépendance de chaque côté de l'équation, on arrive à:

$$[DT(t)]^{-1} \frac{dT(t)}{dt} = [X(x)]^{-1} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} \quad (1.11)$$

On trouve ainsi une expression qui est fonction du temps égale à une fonction qui dépend de la position. La seule solution est que les deux expressions soient égales à la même constante. En choisissant la valeur de cette constante comme étant $-\lambda^2$, la seconde loi de Fick s'écrit sous la forme de deux équations différentielles ordinaires. On a donc une première équation différentielle du premier ordre:

$$\frac{dT(t)}{dt} = -D\lambda^2 T(t) \quad (1.12)$$

La solution de cette équation est de forme exponentielle, elle est donnée comme suit:

$$\frac{T(t)}{T(0)} = \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (1.13)$$

La seconde équation différentielle qui est du deuxième ordre est:

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} = -D\lambda^2 X(x) \quad (1.14)$$

dont la solution de forme sinusoïdale est donnée comme suit:

$$X(x) = A \sin(\lambda x) + B \cos(\lambda x) \quad (1.15)$$

On trouve ainsi l'expression suivante pour la concentration (à une constante près):

$$c(x, t) = [AT(0) \sin(\lambda x) + BT(0) \cos(\lambda x)] \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (1.16)$$

Sachant que la seconde loi de Fick est linéaire, chacune des solutions $c(x, t)$ peut être exprimée comme la somme de ces fonctions particulières linéairement indépendantes. Dans la mesure où la gamme des valeurs de x est finie, les valeurs des constantes $-\lambda^2$ sont liées et prennent des valeurs discrètes nommées valeurs propres. La concentration s'écrit comme la somme de fonctions propres. Cette méthode appelée « méthode de Fourier » simplifie les solutions de beaucoup de problèmes de diffusion linéaire sur des objets de taille finie.

En gardant les mêmes conditions aux limites données par les relations (1.7) et (1.8), la solution en série de Fourier de ce problème de diffusion est la somme des fonctions propres périodiques données par la relation (1.16) plus une constante. La concentration s'écrit donc comme suit:

$$c(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} [A_n \sin(\lambda_n x) + B_n \cos(\lambda_n x)] \exp(-\lambda_n^2 Dt) + E \quad (1.17)$$

Afin de satisfaire les conditions aux limites de l'équation (1.7), à la position $x=0$, on a:

$$\left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = \sum_{n=1}^{\infty} [A_n \lambda_n \cos(0) - B_n \lambda_n \sin(0)] \exp(-\lambda_n^2 Dt) = 0 \quad (1.18)$$

On trouve ainsi que la condition suivante doit être vérifiée:

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n \lambda_n \exp(-\lambda_n^2 Dt) = 0 \quad (t > 0) \quad (1.19)$$

Ceci n'est vrai que si les valeurs A_n sont nulles, λ_n étant non nulles. La concentration doit donc s'écrire comme suit:

$$c(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos(\lambda_n x) \exp(-\lambda_n^2 Dt) + E \quad (1.20)$$

De la même manière pour $x=l$ on a:

$$\left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right|_{x=l} = - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \lambda_n \sin(\lambda_n l) \exp(-\lambda_n^2 Dt) = 0 \quad (1.21)$$

Afin de satisfaire cette condition, les valeurs λ_n doivent être telles qu'elles annulent les valeurs de $\sin(\lambda_n l)$, ceci peut être obtenu en posant:

$$\lambda_n = \frac{n\pi}{l} \quad \text{avec} \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1.22)$$

En posant $B_0=E$, la solution trouvée s'écrit ainsi sous la forme suivante:

$$c(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp\left(-\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 Dt\right) \quad (0 \leq x \leq l) \quad (1.23)$$

A l'instant $t=0$, la concentration s'écrit:

$$c(x,0) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (0 \leq x \leq l) \quad (1.24)$$

La concentration moyenne peut être définie sur la distance l comme:

$$\langle c(x,0) \rangle \equiv \frac{1}{l} \int_0^l \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx \quad (1.25)$$

Ce qui donne:

$$\langle c(x,0) \rangle = B_0 \quad (0 \leq x \leq l) \quad (1.26)$$

Ce résultat est d'autant plus intéressant qu'il donne un sens physique correct, car lorsque t tend vers l'infini, la valeur de la concentration quelque soit la position x tend vers B_0 . Lorsqu'on dispose des concentrations initiales des deux couches, on peut déterminer cette valeur. Si on pose les conditions données par la relation (1.8), on a:

$$B_0 \equiv \frac{1}{l} \int_0^l c(x,0) dx = \frac{1}{l} \int_0^h c_0 dx + \frac{1}{l} \int_h^l 0 dx \quad (1.27)$$

On trouve ainsi la valeur suivante:

$$B_0 = c_0 \frac{h}{l} \quad (1.28)$$

En considérant que les fonctions propres sont orthogonales. La condition d'orthogonalité peut s'écrire dans notre cas comme une intégrale dans le domaine compris entre 0 et l comme suit:

$$\int_0^l \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \cos\left(\frac{p\pi x}{l}\right) dx = \begin{cases} 0 & (n \neq p) \\ l/2 & (n = p) \end{cases} \quad (1.29)$$

La vérification de la condition d'orthogonalité à $t=0$ donne pour la concentration le résultat suivant:

$$\int_0^l c(x,0) \cos\left(\frac{p\pi x}{l}\right) dx = \int_0^l \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \cos\left(\frac{p\pi x}{l}\right) dx \quad (1.30)$$

On obtient:

$$\int_0^l c(x,0) \cos\left(\frac{p\pi x}{l}\right) dx = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \frac{l}{2} \delta_{np} \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1.31)$$

Avec l'indice de Kronecker δ qui est défini par:

$$\delta_{np} \equiv \begin{cases} 0 & (n \neq p) \\ 1 & (n = p) \end{cases} \quad (1.32)$$

Les valeurs des amplitudes B_n sont ainsi obtenues comme suit:

$$B_n = \frac{2}{l} \int_0^h c_0 \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx + \frac{2}{l} \int_h^l 0 \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx \quad (1.33)$$

On arrive ainsi au résultat suivant:

$$B_n = \frac{2c_0}{n\pi} \sin\left(\frac{n\pi h}{l}\right) \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1.34)$$

En remplaçant les valeurs de B_n dans l'expression de la concentration, on trouve:

$$c(x,t) = \frac{c_0 h}{l} + \frac{2c_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi h}{l}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 Dt\right] \quad (1.35)$$

Ce résultat peut être écrit sous forme de rapport $c(x,t)/c_0$, ce qui donne la relation suivante:

$$\frac{c(x,t)}{c_0} = \frac{h}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi h}{l}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{2}\right)^2 \left(2\frac{\sqrt{Dt}}{l}\right)^2\right] \quad (1.36)$$

Nous avons ainsi trouvé une expression analytique qui décrit la concentration en fonction du temps dans le cas d'une multicouche pour un coefficient de diffusion qui ne dépend pas de la concentration. A partir de cette expression, nous pouvons déterminer le profil de concentration à un instant t de la cinétique de diffusion.

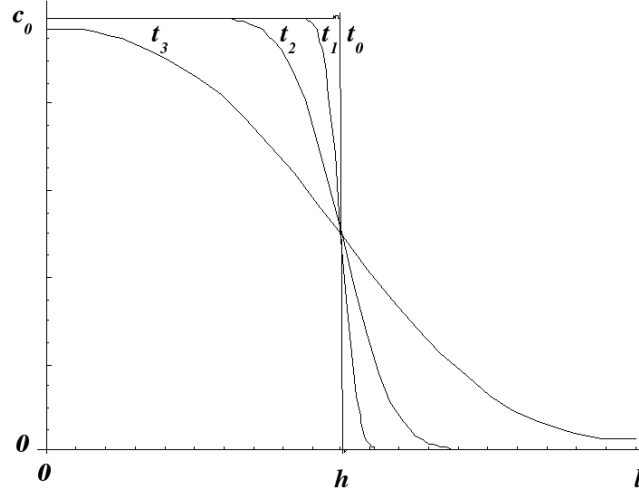


Fig 1-2: Évolution du profil de concentration en fonction du temps ($t_0=0 < t_1 < t_2 < t_3$)

La figure 1-2 montre l'évolution d'un profil de concentration en créneau pour la moitié d'une bicouche en fonction du temps avec $l=2h$. On remarque que les profils évoluent de manière symétrique autour de la position initiale de l'interface, ce qui veut dire que la même quantité de matière de A s'est déplacée dans B, que de B dans A. On parle ainsi de symétrie de diffusion.

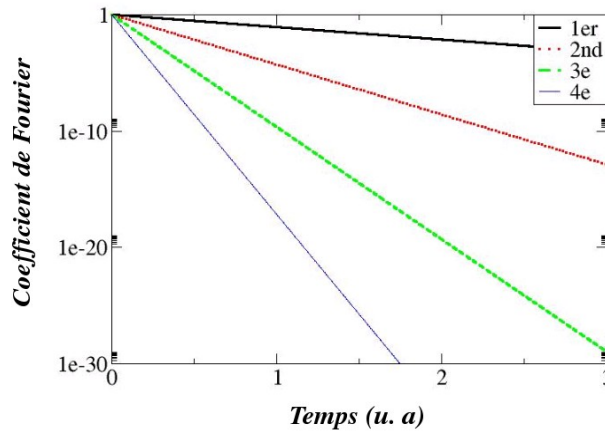


Fig 1-3: Évolution en fonction du temps des 4 premiers coefficients de Fourier normalisés par rapport aux valeurs initiales, qui sont donnés par la relation (1.36), $x=0$, $2h=l$

La figure 1-3 montre l'évolution des 4 premiers coefficients de Fourier de la relation (1.36) pour le même exemple précédent. On observe sur une échelle logarithmique une évolution linéaire de ces coefficients, avec une décroissance d'autant plus importante que l'indice n du coefficient est plus grand. En effet, d'après la relation (1.36), on notera que les droites sur la figure 1-3 sont de pentes $-n^2 \pi^2 D / 2 l^2 * 2$.

1.3. Mécanismes de diffusion

La diffusion dans les métaux peut s'effectuer par différents mécanismes qui sont associés aux constituants, à la structure cristalline et aux différents types de défauts qui peuvent exister dans cette structure. On peut citer les mécanismes d'échange d'atomes, où la diffusion s'effectue par échange interatomique entre deux atomes ou plus, ce mécanisme est le moins probable car il nécessite beaucoup d'énergie pour forcer l'échange entre les atomes. Ainsi, dès les années 40, l'hypothèse d'un mécanisme d'échange fut abandonnée pour les structures cristallines compactes [HUN42][HUN42-2]. Dans un alliage binaire, ce mécanisme impliquait le même coefficient de diffusion pour les deux éléments, ce qui était contraire aux premières observations réalisées par Kirkendall et al. [KIR42][SMI47] sur l'interdiffusion entre le cuivre et le laiton. L'inégalité de diffusion entre le cuivre et le zinc démontrée dans l'expérience de Kirkendall est généralement citée comme la première mise en évidence du mécanisme lacunaire. Dans les métaux et alliages, la diffusion se fait principalement par la présence de ces défauts (sites vacants dans la structure) qui en s'échangeant avec les atomes voisins permet le transport des atomes.

2. Interdiffusion ou diffusion mutuelle

2.1. Coefficient de diffusion intrinsèque

Le coefficient de diffusion intrinsèque dans une solution solide A-B regroupe le terme de diffusion proprement dit et de transport dû à une force extérieure. Ceci est possible quand la force de transport dérive d'un potentiel. Dans ce cas pour les atomes A, le flux s'écrit selon l'équation d'Einstein [PHI85]:

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + \langle v_A \rangle c_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{F_A D_A}{kT} c_A \quad (1.37)$$

avec,

F_A : force thermodynamique

$\langle v_A \rangle$: vitesse moyenne des particules A due à la force F_A

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

D_A : coefficient de diffusion de l'élément A

Si on ramène la relation (1.37) à la première loi de Fick, elle devient:

$$J_A = -\overline{D}_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (1.38)$$

avec \overline{D}_A le coefficient de diffusion intrinsèque qui est donc donné par:

$$\overline{D}_A = D_A \left[1 - \frac{c_A}{kT} \frac{F_A}{\partial c_A / \partial x} \right] \quad (1.39)$$

En l'absence de force F_A , on a: $\overline{D}_A = D_A$ le coefficient de diffusion dans l'alliage de composition c_A .

Dans un système binaire A-B, si la seule force motrice est le gradient de potentiel chimique (μ_i), le flux des atomes A(B) dans le référentiel lié au réseau peut s'écrire:

$$J_A = -M_A c_A \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x} \right) = -\frac{D_A c_A}{kT} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x} \right) \quad (1.40)$$

avec M_A : mobilité de l'élément A, elle est donnée par:

$$M_A = \frac{D_A}{kT} \quad (1.41)$$

Le potentiel chimique peut être exprimé de la façon suivante:

$$\mu_i = \mu_0 + kT \ln \gamma_i c_i \quad (1.42)$$

où,

c_i : fraction atomique

γ_i : coefficient d'activité thermodynamique

En combinant les relations (1.40) et (1.42), on obtient:

$$J_A = -D_A \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln c_A} \right] \overrightarrow{\text{grad}} c_A = -D_A \Phi \overrightarrow{\text{grad}} c_A = -\overline{D}_A \overrightarrow{\text{grad}} c_A \quad (1.43)$$

$\Phi = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln c_A}$: facteur thermodynamique.

On retrouve ainsi l'équation de Dehlinger-Darken [PHI85]:

$$\overline{D}_A = \Phi D_A \quad (1.44)$$

2.2. Coefficient d'interdiffusion

Ce coefficient permet de donner le taux d'avancement du mélange au cours de l'interdiffusion. En général dans un couple A-B, on a des flux différents pour les éléments A et B ($|J_A| \neq |J_B|$), puisque les coefficients de diffusion intrinsèques ne sont pas égaux. Si on considère que le flux des atomes A est plus important que celui des atomes B, et si on considère que le nombre total de sites est conservé, l'interdiffusion ne peut se produire que si

la structure contient des défauts ponctuels. Pour le cas des lacunes, la conservation du nombre de sites par unité de volume impose un flux de lacune J_l tel que:

$$J_A + J_B + J_l = 0 \quad (1.45)$$

Le flux J_l est maintenu par la présence de puits et de sources de lacunes (dislocations, joints de grains). Si on veut calculer un coefficient d'interdiffusion unique, on doit résoudre dans un référentiel fixe lié aux extrémités de l'échantillon le système suivant:

$$\begin{cases} J_A^0 = -D \frac{\partial c_A}{\partial x} \\ J_B^0 = -D \frac{\partial c_B}{\partial x} \end{cases} \quad (1.46)$$

sachant que la condition de conservation de matière impose:

$$J_A^0 + J_B^0 = 0 \quad (1.47)$$

Dans le cas le plus simple [PHI85], on considère que la création/annihilation de lacunes s'accompagne respectivement de création/destruction de plans atomiques normaux à la direction de diffusion de part et d'autre du couple. Cette hypothèse implique que le réseau cristallin où s'applique l'équation (1.45), se déplace dans la direction du flux de lacunes J_l à une vitesse v non uniforme par rapport au référentiel fixe. En effectuant un changement de référentiel on obtient:

$$\begin{cases} J_A^0 = J_A + c_A v \\ J_B^0 = J_B + c_B v \end{cases} \quad (1.48)$$

En tenant compte de la relation (1.47) on trouve:

$$v = (\overline{D}_A - \overline{D}_B) \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (1.49)$$

En reprenant la relation (1.46) on trouve la valeur du coefficient d'interdiffusion:

$$D = c_B \overline{D}_A + c_A \overline{D}_B \quad (1.50)$$

où \overline{D}_A et \overline{D}_B sont les coefficients intrinsèques donnés par l'équation (1.44).

3. Approche atomistique

3.1. Interdiffusion à l'échelle atomique

Nous présentons à présent le modèle de diffusion utilisé dans ce travail de thèse pour décrire l'interdiffusion dans un alliage binaire. Il s'agit d'un modèle de type Ising cinétique développé par Martin [MAR90], où deux paramètres rendent compte de l'asymétrie des mobilités atomiques et de la tendance à l'ordre (ou au désordre) du système A/B considéré. Nous nous limiterons à une description en champ moyen sur un réseau discret unidirectionnel [001]. La diffusion est décrite par échanges effectifs entre atomes voisins.

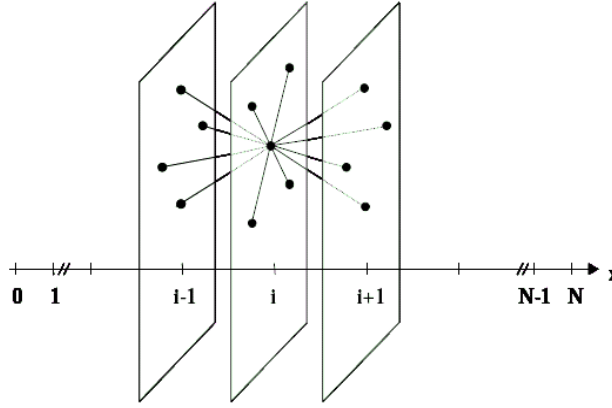


Fig 1-4: Géométrie du modèle de Martin: un atome dans le plan i compte z_l proches voisins coplanaires et z_v proches voisins dans chaque plan ($i-1$, $i+1$). Sur la figure $z_l=4$ et $z_v=4$ pour une orientation (001) d'une structure cfc

Dans le modèle de Martin [MAR90], la variation de concentration d'atomes A dans le plan i est donnée par l'équation maîtresse:

$$\frac{dc_i}{dt} = (J_{i-1,i} - J_{i,i+1})S \quad (1.51)$$

où, $J_{i,i+1}$ est le flux net d'atomes A du plan i vers le plan $i+1$, et S la surface de l'échantillon perpendiculaire à la direction de diffusion. On note qu'un atome possède z_l proches voisins dans le même plan d'indice i et z_v proches voisins dans chacun des plans d'indices supérieur et inférieur comme le montre la figure 1-4. Le nombre total de proches voisins est $Z = z_l + 2 z_v$.

Si on introduit la fréquence d'échanges (ou fréquence de sauts) $\Gamma_{i,i+1}$ d'un atome A situé dans le plan i avec un atome B situé dans le plan $i+1$ et $\Gamma_{i+1,i}$ la fréquence d'échange inverse, alors le flux $J_{i,i+1}$ s'écrit:

$$J_{i,i+1} = \frac{z_v}{S} [c_i(1-c_{i+1})\Gamma_{i,i+1} - c_{i+1}(1-c_i)\Gamma_{i+1,i}] \quad (1.52)$$

Pour $J_{i-1,i}$ une expression similaire peut être écrite. c_i est la probabilité qu'un atome A occupe

un site atomique dans le plan d'ordre i , et $z_v(1-c_{i+1})$ celle qu'un atome B soit voisin de cet atome A sur un site atomique dans le plan $i+1$. L'équation (1.51) peut s'écrire:

$$\frac{dc_i}{dt} = z_v [c_i(1-c_{i-1})\Gamma_{i,i-1} - (1-c_i)c_{i-1}\Gamma_{i-1,i} + c_i(1-c_{i+1})\Gamma_{i,i+1} - (1-c_i)c_{i+1}\Gamma_{i+1,i}] \quad (1.53)$$

La condition d'équilibre quasi-stationnaire liée à cette équation impose:

$$\frac{c_i(1-c_{i+1})}{c_{i+1}(1-c_i)} = \frac{\Gamma_{i+1,i}}{\Gamma_{i,i+1}} \quad (1.54)$$

A l'équilibre, les concentrations c_i et c_{i+1} sont liées entre elles par l'expression du potentiel chimique μ , qui dans le modèle de Martin (interaction de paires dans l'approximation de Bragg-Williams) prend la forme [ERD01]:

$$\mu = \mu_i = -\frac{2V}{kT} [Zc_i + z_v(c_{i+1} + c_{i-1} - 2c_i)] + \ln \frac{c_i}{1-c_i} \quad (1.55)$$

$V = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$ étant l'énergie d'ordre,

μ_i : le potentiel chimique par plan et

V_{AA} , V_{BB} , V_{AB} : les énergies d'interaction de paires AA, BB et AB.

L'équation (1.55) combinée avec l'équation (1.54) impose donc le rapport des fréquences $\Gamma_{i+1,i}/\Gamma_{i,i+1}$. En supposant une variation de type Arrhénius pour la fréquence de saut, Martin [MAR90] a montré qu'il existe des choix adéquats pour ces fréquences de sauts:

$$\Gamma_{i,i+1} = \nu \exp\left(\frac{-E_{i,i+1}}{kT}\right) \quad (1.56)$$

avec,

ν : la fréquence d'attaque

$E_{i,i+1}$: la barrière d'activation pour l'échange entre un atome A du plan i avec une atome B du plan $i+1$.

Le choix de Martin pour cette barrière est de considérer l'énergie requise pour extraire un atome A du plan i , un atome B du plan $i+1$ et les placer en une position de col d'énergie constante E^0 (indépendante des concentrations locales). Ceci nous conduit au résultat suivant:

$$\begin{aligned} E_{i,i+1} = E^0 - [z_v(c_i + c_{i+2}) + z_l c_{i+1}](V_{AB} - V_{BB}) \\ + [z_v(c_{i-1} + c_{i+1}) + z_l c_i](V_{AB} - V_{AA}) - Z(V_{AB} + V_{BB}) \end{aligned} \quad (1.57)$$

$i = 2, \dots, N-1$

On peut aussi écrire ces énergies de la manière suivante [BEK03]:

$$\begin{cases} E_{i,i+1} = E^0 - \alpha_i + \varepsilon_i \\ E_{i+1,i} = E^0 - \alpha_i - \varepsilon_i \end{cases} \quad (1.58)$$

avec,

$$\alpha_i = [z_v(c_{i-1} + c_{i+1} - c_i - c_{i+2}) + z_l(c_i + c_{i+1})] \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2} \quad (1.59)$$

et,

$$\varepsilon_i = [z_v(c_{i-1} + c_{i+1} - c_i - c_{i+2}) + z_l(c_i + c_{i+1})] V \quad (1.60)$$

On note que les valeurs de ε_i sont nulles dans le cas d'une solution solide où l'énergie d'ordre est nulle ($V=0$).

Les fréquences de sauts s'écrivent de la manière suivante:

$$\begin{cases} \Gamma_{i,i+1} = \Gamma_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \\ \Gamma_{i+1,i} = \Gamma_i \exp\left(+\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \end{cases} \quad (1.61)$$

avec

$$\Gamma_i = \nu \exp\left(\frac{-E^0 - \alpha_i}{kT}\right) \quad (1.62)$$

Le coefficient de diffusion peut s'écrire de la manière suivante [BEK03]:

$$D = z_v d^2 \Gamma_i \Theta \quad (1.63)$$

avec $\Theta = 1 - ZVc(1-c)/kT$,

d : la distance entre deux plans voisins.

Si on remplace la valeur de la fréquence de saut donnée par l'expression (1.61) dans l'expression du flux donnée par la relation (1.52), on obtient:

$$J_{i,i+1} = \frac{z_v}{S} \Gamma_i \left[c_i (1 - c_{i+1}) \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) - c_{i+1} (1 - c_i) \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (1.64)$$

L'avantage de ce modèle est qu'il n'est pas limité au domaine des faibles gradients de concentration, contrairement aux lois classiques paraboliques qui rendent compte de la diffusion.

3.1.1. Expression de la mobilité

La force motrice étant le gradient de potentiel chimique, on peut retrouver, dans le cas où ce gradient est faible, l'expression de la formule de la mobilité qui ici, dépend des concentrations locales. En effet si l'on pose que:

$$J_{i,i+1} = X - Y \quad (1.65)$$

avec,

$$X = \frac{z_v}{s} c_i (1 - c_{i+1}) \Gamma_{i,i+1} \quad \text{et} \quad Y = \frac{z_v}{s} c_{i+1} (1 - c_i) \Gamma_{i+1,i} \quad (1.66)$$

or,

$$X - Y = \sqrt{XY} (\sqrt{X/Y} - \sqrt{Y/X}) \quad (1.67)$$

et

$$\sqrt{X/Y} = \exp\left(-\frac{\mu_{i+1} - \mu_i}{2kT}\right) \quad (1.68)$$

μ_i et μ_{i+1} étant les potentiels chimiques des plans i et $i+1$ respectivement

Dans la limite des faibles gradients ($|\mu_{i+1} - \mu_i| < kT$), la relation (1.40) devient pour une approche discrète:

$$J_{i,i+1} = -M(\mu_{i+1} - \mu_i) / d^2 \quad (1.69)$$

avec

d : distance moyenne entre deux plans

M : la mobilité atomique donnée par:

$$M = \sqrt{XY} \frac{d^2}{kT} \quad (1.70)$$

On trouve alors l'expression suivante pour la mobilité [SEN93]:

$$M = \frac{z_l}{s} \frac{d^2}{kT} \nu [c_i (1 - c_i) c_{i+1} (1 - c_{i+1})]^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{i,i+1} + E_{i+1,i}}{2kT}\right) \quad (1.71)$$

Cette expression montre que la mobilité ne peut pas être considérée comme constante quand le profil de concentration est fortement inhomogène, et en particulier au voisinage des interfaces.

3.1.2. Cas d'un système idéal

Dans le cas d'un système idéal avec un diagramme de phase en fuseau, la valeur de l'énergie d'ordre V est nulle. Les fréquences de sauts deviennent toutes identiques et s'écrivent:

$$\Gamma_{i,i+1} = \Gamma_{i+1,i} = \Gamma_i = \nu \exp\left(\frac{-E^0 - \alpha_i}{kT}\right) \quad (1.72)$$

Dans ce cas ($\epsilon_i=0$), l'expression du flux devient:

$$J_{i,i+1} = z_v \Gamma_i (c_i - c_{i+1}) \quad (1.73)$$

L'écart $c_i - c_{i+1}$ peut s'écrire de la manière suivante sous la forme d'une série de Taylor au troisième ordre [BEK03]:

$$c_i - c_{i+1} = -d \frac{\partial c}{\partial x} - \left(\frac{d^3}{24}\right) \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \quad (1.74)$$

Et le coefficient de diffusion s'écrit comme suit:

$$D = z_v d^2 \Gamma_i \quad (1.75)$$

On a ainsi l'expression de la première loi de Fick dans le cas d'une approche discrète pour un système idéal:

$$J_{i,i+1} = -\frac{D}{d} \left[\frac{\partial c}{\partial x} + \left(\frac{d^2}{24}\right) \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right] \quad (1.76)$$

Les valeurs de α_i peuvent s'écrire de la manière suivante [BEK03]:

$$\alpha_i = (V_{AA} - V_{BB}) \left[cZ + \left(z_v + \frac{Z}{4}\right) d^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] \quad (1.77)$$

En remplaçant la valeur de α_i par son expression, on trouve:

$$\Gamma_i = \nu \exp\left(-\frac{E^0}{kT}\right) \exp\left(\frac{-(V_{AA} - V_{BB})}{kT} \left[cZ + \left(z_v + \frac{Z}{4}\right) d^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right]\right) \quad (1.78)$$

On arrive à la relation suivante:

$$D = z_v d^2 \nu \exp\left(-\frac{E^0}{kT}\right) \exp\left(\frac{-Z(V_{AA} - V_{BB})}{kT} \left[c + \left(\frac{z_v}{Z} + \frac{1}{4}\right) d^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right]\right) \quad (1.79)$$

On trouve ainsi l'expression du coefficient de diffusion obtenu grâce à une approche discrète pour un système idéal avec une énergie d'ordre nulle. Cette expression montre une variation en fonction de la concentration et de sa dérivée seconde. Dans le cas d'un mélange

homogène, avec une composition uniforme dans une solution solide, cette relation se réduit à:

$$D = z_v d^2 \nu \exp\left(-\frac{E^0}{kT}\right) \exp\left(\frac{-Z(V_{AA} - V_{BB})}{kT} c\right) \quad (1.80)$$

En posant: $m = Z(V_{AA} - V_{BB})/kT$, et notant le préfacteur $D(0)$, on obtient l'expression suivante pour le coefficient de diffusion [ERD02][ERD04]:

$$D(c) = D(0) \exp(-mc) \quad (1.81)$$

Afin de connaître quel est l'effet de $\partial^2 c / \partial x^2$ sur l'évolution du coefficient de diffusion, nous avons comparé les expressions (1.80) et (1.81) du coefficient de diffusion pour un profil de concentration sinusoïdal. Si on définit la concentration pour une multicouche comme suit:

$$c = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right) \quad (1.82)$$

sa dérivée seconde s'écrit

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = -\frac{2\pi^2}{\lambda^2} \cos\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right) \quad (1.83)$$

En remplaçant la concentration et sa dérivée seconde par leurs expressions dans les relations (1.79) et (1.80), et en traçant les évolutions des coefficients de diffusion en fonction de la position du plan dans la bicouche, on obtient le résultat montré sur la figure 1-5. On rappelle que dans une multicouche, $\lambda = nd$, où n est le nombre de plans qui forment la bicouche.

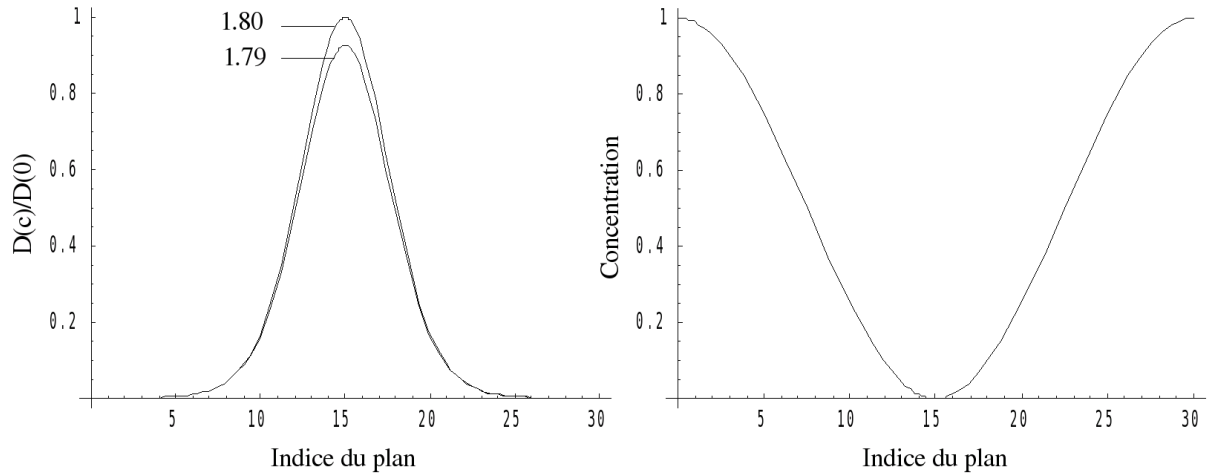


Fig 1-5: Évolution du rapport $D(c)/D(0)$ en fonction de la position du plan calculée avec les expressions 1.79 et 1.80 (à gauche), profil de concentration correspondant (à droite), pour une bicouche formée de 30 plans

La figure 1-5 montre l'effet du terme en dérivée seconde sur la valeur du coefficient de diffusion. Ce dernier tend à diminuer la valeur de D lorsque la courbure du profil de concentration est positive, c'est à dire dans le cas considéré, lorsque c est minimum. L'exemple montré sur la figure a été calculé pour une longueur d'onde de 30 plans. On

remarque que l'écart maximum entre les coefficients de diffusion est d'environ 10%, et qu'il dépend aussi de la longueur d'onde de la bicouche. Il est d'autant plus important que λ est petit.

3.2. Effets d'une forte asymétrie de diffusion sur la cinétique dans un système A/B

Les travaux effectués récemment sur la base du modèle de Martin [MAR90], pour des systèmes binaires formant une solution idéale et qui présentent une forte asymétrie de diffusion, [ERD02][ERD04][ROU06], ont montré des effets intéressants sur l'évolution de la composition lors de la diffusion. Ces effets sont dus à la forte dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration exprimée dans l'équation (1.81).

Dans le cas d'une solution idéale, présentant un degré d'asymétrie de diffusion m important, les calculs d'interdiffusion lors d'un recuit à température constante ont montré des comportements originaux sur l'évolution des interfaces. En effet, lorsqu'on considère un système composé d'une bicouche A/B pour lequel le coefficient de diffusion de l'élément A dans la matrice B est plus important que celui de B dans A ($D_A^B > D_B^A$), alors les atomes A pénètrent plus profondément dans la région riche en élément B. On assiste également à un phénomène de dissolution des plans de l'élément A dans la couche B d'une manière presque homogène, et d'un raidissement ou déplacement de l'interface suivant son état initial [ERD02].

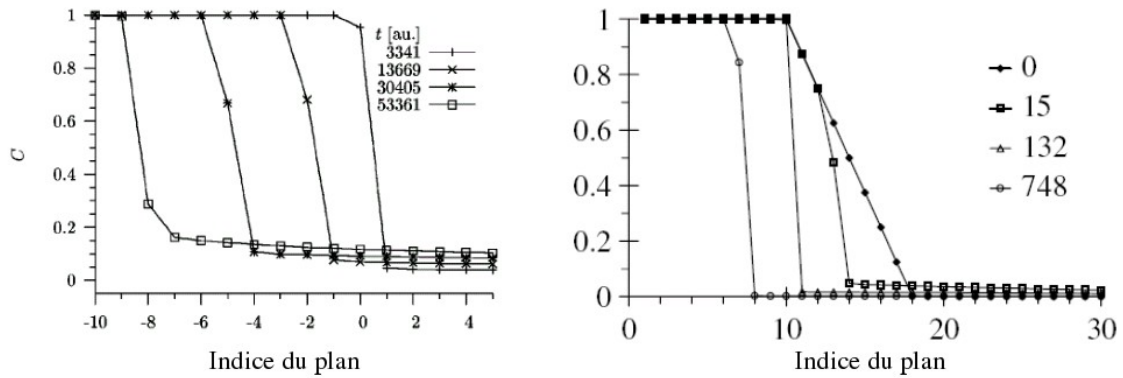


Fig 1-6: Évolution de la concentration dans une bicouche calculée pour un recuit sur deux types d'interfaces (abrupte à gauche, diffuse à droite) dans le cas d'une forte asymétrie de diffusion [ERD02][ERD04]

La figure 1-6 montre que dans le cas d'une interface abrupte (à gauche), l'évolution de la structure se fait couche par couche et garde sa forme abrupte. Dans le cas où l'interface à l'état initial est diffuse (à droite), on observe un raidissement jusqu'à ce que l'interface devienne abrupte puis une évolution couche par couche. Cette évolution du profil de concentration obtenue grâce à un modèle discret, avec un coefficient de diffusion qui dépend de la concentration, est très différente de celle montrée dans §1.2 obtenue avec un modèle Fickien, où le coefficient de diffusion est constant et ne dépend pas de la concentration. On parle de symétrie et d'asymétrie de diffusion lorsque D ne dépend pas ou au contraire dépend de la concentration.

4. Théorie de l'élasticité

Nous allons présenter dans cette partie quelques notions et notations usuelles, dans le cadre de la théorie de l'élasticité linéaire en mécanique des milieux continus, en commençant par le cas assez général, puis nous aborderons un cas plus particulier, celui des multicouches déposées sur substrat.

4.1. Contraintes et déformations

4.1.1. Tenseurs de contraintes et de déformations

On note $\vec{u}(x,y,z)$ le champ de déplacement qui relie dans le solide la position initiale non déformée à une position finale déformée. Si le déplacement est infiniment petit, on décrit le champ de déformation par la relation suivante [NYE61] [LAN67]:

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (1.84)$$

avec $i,j = x, y, z$

Dans un espace à 3 dimensions, les déformations sont données par un tenseur symétrique d'ordre 2 qui possède donc 9 composantes. A partir de la relation (1.84) on a $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ et donc seules 6 composantes sont indépendantes, le tenseur est symétrique dans la base (O,x,y,z), il peut être représenté par une matrice 3x3:

$$\underline{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} & \epsilon_{yz} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.85)$$

On définit le tenseur des contraintes $\underline{\sigma}$ tel que la force \vec{F} qui s'applique sur une surface quelconque de normale \vec{n} interne au solide s'exprime comme:

$$\vec{F} = \underline{\sigma} \vec{n} \quad (1.86)$$

A l'équilibre on a $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, le tenseur a donc 6 composantes indépendantes qui sont montrées sur la figure 1-7, il s'écrit avec une matrice 3x3 symétrique:

$$\underline{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.87)$$

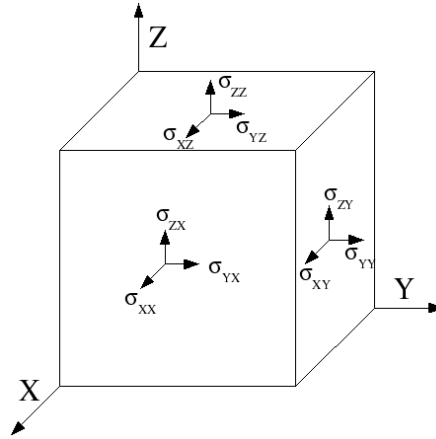


Fig 1-7: Présentation des composantes du tenseur de contraintes

4.1.2. Loi de Hooke

La loi de Hooke permet de relier le tenseur des déformations $\bar{\epsilon}$ au tenseur de contraintes $\bar{\sigma}$, elle s'écrit:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \Leftrightarrow \epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (1.88)$$

Les constantes C_{ijkl} sont nommées rigidités ou constantes élastiques.

Les constantes S_{ijkl} sont nommées souplesses.

Les tenseurs \bar{C} et \bar{S} sont de rang 4 et possèdent donc 81 composantes. Mais comme $\bar{\epsilon}$ et $\bar{\sigma}$ sont symétriques, on arrive ainsi à 36 composantes indépendantes sachant que:

$$C_{ijkl} = C_{ijlk} = C_{jikl} = C_{jilk} \quad (1.89)$$

Sachant que l'énergie élastique par unité de volume s'écrit comme suit :

$$W = \frac{1}{2} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \Rightarrow C_{ijkl} = C_{klij} \quad (1.90)$$

On obtient finalement 21 composantes indépendantes dans le cas général. Le nombre de composantes indépendantes diminue ensuite en fonction des symétries dues à la structure du matériau.

4.1.3. Représentation matricielle de Voigt

Les tenseurs $\bar{\epsilon}$ et $\bar{\sigma}$ possèdent chacun 6 valeurs indépendantes et les tenseurs \bar{C} et \bar{S} 21 valeurs indépendantes. Pour faciliter l'écriture de ces tenseurs, Voigt a proposé d'écrire $\bar{\epsilon}$ et $\bar{\sigma}$ en vecteurs colonnes à six composantes et \bar{C} et \bar{S} en matrices carrées 6x6 symétriques. Cette notation matricielle est très pratique pour la représentation de ces tenseurs, notamment pour écrire facilement les relations entre les déformations et les contraintes.

Pour les tenseurs de rang 2 dans un repère (O,x,y,z), l'ordre conventionnel des coefficients indépendants est le suivant:

$$\begin{pmatrix} xx & xy & xz \\ xy & yy & yz \\ xz & yz & zz \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 6 & 5 \\ 6 & 2 & 4 \\ 5 & 4 & 3 \end{pmatrix} \quad (1.91)$$

Pour les tenseurs de rang 4, la notation est la suivante:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \bar{\bar{C}} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (1.92)$$

Soit $i, j = x, y, z$ et m la notation de Voigt correspondante au couple (i, j) . On remarquera que $\sigma_{ij} = \sigma_m$ quelque soit i et j alors que $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_m$ pour $i = j$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_m/2$ pour $i \neq j$.
Pour le tenseur $\bar{\bar{C}}$, quelque soit i, j, k et l , $C_{ijkl} = C_{mn}$. L'indice m en notation de Voigt s'obtient à partir des indices i, j et l'indice n à partir des indices k et l .

On peut alors écrire la loi de Hooke de la manière suivante:

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (1.93)$$

4.2. Cas particuliers

4.2.1. Cas du système cubique

Dans le cas d'un système cubique, avec les effets des symétries, seules 3 composantes de $\bar{\bar{C}}$ et de $\bar{\bar{S}}$ sont indépendantes et non nulles. Les tenseurs $\bar{\bar{C}}$ et $\bar{\bar{S}}$ s'écrivent alors dans le repère cristallographique $\langle 001 \rangle$ comme suit:

$$\bar{\bar{C}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad \bar{\bar{S}} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \quad (1.94)$$

La relation entre les coefficients C_{mn} et S_{mn} est donnée de la manière suivante:

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \quad (1.95)$$

$$C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \quad (1.96)$$

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (1.97)$$

On définit le coefficient d'anisotropie A comme suit:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (1.98)$$

Ce coefficient informe sur le degré d'anisotropie, donc plus il est différent de 1, plus le matériau est anisotrope. Il représente la différence de comportement mécanique du matériau en fonction de la direction cristallographique.

4.2.2. Cas des matériaux isotropes

Dans le cas d'un matériau isotrope avec $A=1$, C_{44} n'est plus une composante indépendante, elle vaut :

$$C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (1.99)$$

4.3. Cas des systèmes épitaxiés

4.3.1. Couches minces déposées sur un substrat

L'état de contraintes biaxiales correspond à un film mince déposé sur un substrat. A la surface libre du film, les contraintes σ_{xz} , σ_{yz} et σ_{zz} sont nulles. En utilisant les équations d'équilibre $\sigma_{ij,j} = 0$ et dans la mesure où le film est homogène dans le plan x,y (plaque infinie), alors les contraintes σ_{xz} , σ_{yz} et σ_{zz} sont nulles dans tout le film. On peut donc diagonaliser le tenseur des contraintes dans le plan xy , ce qui conduit à l'expression suivante, introduisant un état biaxial σ_{xx} , σ_{yy} :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.100)$$

Dans le cas d'une contrainte biaxiale isotrope dans le film, on peut noter la contrainte unique $\sigma_{//}$ avec $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{//}$. Si E est le module de Young du film et ν son coefficient de Poisson, alors nous pouvons écrire les composantes des tenseurs de déformation et de contrainte dans le film sous la forme suivante:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{//} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad \bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{//} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.101)$$

avec:

$$\varepsilon_{//} = \frac{1-\nu}{E} \sigma_{//} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{-2\nu}{E} \sigma_{//} \quad (1.102)$$

En remplaçant le module de Young et le coefficient de Poisson par leurs expressions en fonction des constantes élastiques pour une orientation <100> dans un cubique, on trouve:

$$\varepsilon_{//} = \frac{C_{11}}{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})} \sigma_{//} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{-2C_{12}}{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})} \sigma_{//} \quad (1.103)$$

A partir de ces deux relations on peut relier la déformation dans la direction parallèle à celle suivant l'axe z comme suit:

$$\varepsilon_{zz} = \frac{-2C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{//} \quad (1.104)$$

Cette relation peut s'écrire aussi

$$\varepsilon_{zz} = -\zeta \varepsilon_{//} \quad (1.105)$$

avec ζ le module de Poisson biaxial pour l'orientation <100> défini comme suit :

$$\zeta = \frac{2C_{12}}{C_{11}} \quad (1.106)$$

4.3.2. Bicouche A/B

Lorsqu'on dépose une couche d'un élément A sur une couche d'un élément B, on obtient une interface cohérente lorsque les deux couches adoptent le même paramètre cristallin dans le plan de l'interface. Il existe donc une contrainte qui permet d'étirer la maille la plus petite et de comprimer la plus grande. On se retrouve dans le cas d'une contrainte biaxiale isotrope.

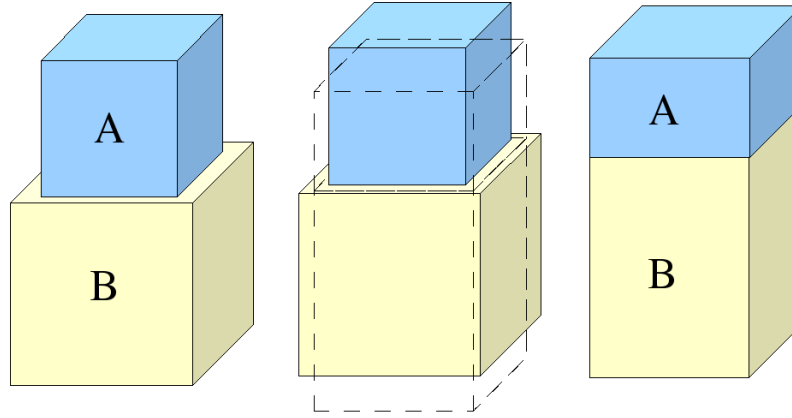


Fig 1-8: Déformations des mailles de A et B lors d'une épitaxie

La figure 1-8 montre le comportement de deux mailles épitaxiées en théorie élastique, on s'attend à une déformation perpendiculaire dans le sens opposé à celle observée dans le plan de l'interface pour chaque élément. Dans le cas où le rapport des déformations perpendiculaires et parallèles suit la loi de Poisson, pour l'orientation $\langle 100 \rangle$ on a:

$$a_{\text{perp}} - a_0 = -\zeta (a_{\parallel} - a_0) \Rightarrow a_0 = \frac{a_{\text{perp}} + \zeta a_{\parallel}}{1 + \zeta} \quad (1.107)$$

Dans le cas d'un mélange, en supposant que le paramètre a_0 varie suivant une loi de Végard avec la concentration, on peut calculer a_0 en fonction de c_B , la concentration en B, grâce à la relation:

$$a_0 = c_B a_0^B + (1 - c_B) a_0^A \quad (1.108)$$

Pour calculer les constantes élastiques du mélange A-B on admet également qu'elles évoluent linéairement avec c_B comme montré dans le cas du système Cu-Ni [EPS65]:

$$C_{ij} = c_B C_{ij}^B + (1 - c_B) C_{ij}^A \quad (1.109)$$

A partir de ces constantes élastiques du mélange A-B, on réévalue ζ , ce qui permet de relier le paramètre de maille dans la direction perpendiculaire à celui dans la direction parallèle.

5. Effets des contraintes sur la diffusion

Le transport de matière dans un solide peut être dû à la diffusion, mais aussi à la déformation sous l'effet des contraintes. Nous rappelons ici brièvement les différents effets des contraintes sur la diffusion, tel qu'ils sont identifiés par Philibert dans son article de revue [PHI96]. Nous allons ainsi nous intéresser aux effets des contraintes sur les équations de transport de matière dans un cristal. Il est utile de rappeler que la différence majeure entre ces deux phénomènes est le fait que la diffusion est locale, alors que le champ de contraintes

s'étend sur tout le volume de l'échantillon. On note les effets suivants des contraintes sur la diffusion:

5.1. Modification de la mobilité atomique

Elle est causée par l'effet des contraintes sur la nature et la concentration des défauts ponctuels et sur les fréquences de sauts. Dans le cas du modèle de Martin avec un échange entre atomes des deux espèces, en reprenant l'expression de la mobilité montrée par (1.71), et en l'écrivant en fonction des fréquences de sauts, on a:

$$M = z_l \frac{d^2}{kT} \nu [c_i(1-c_i)c_{i+1}(1-c_{i+1})]^{1/2} \left(\frac{\Gamma_{i,i+1}}{\Gamma_{i+1,i}} \right)^{1/2} \quad (1.110)$$

On note que les fréquences de sauts dans cette expression doivent contenir un terme qui tient compte des contraintes.

Dans un cas plus général, la mobilité s'écrit en présence de contraintes pour un solide cubique isotrope comme suit:

$$M_{ij} = M^0 \delta_{ij} + \beta \sigma_{kk} \delta_{ij} + 2\gamma \sigma_{ij} \quad (1.111)$$

avec,

M^0 : la mobilité sans contraintes.

$\beta \sigma_{kk} \delta_{ij}$: terme qui tient compte de l'effet des contraintes.

γ : coefficient d'activité thermodynamique.

σ_{ij} : composantes du tenseur de contrainte.

5.2. Introduction d'un terme de contrainte dans le flux

En plus de l'effet des contraintes sur la mobilité, la variation du potentiel chimique généralisé entraîne un gradient d'énergie, et entraîne une composante supplémentaire dans l'expression du flux. On peut donc écrire le flux de la manière suivante:

$$J_i = \frac{-M_{ij}}{\Omega kT} \nabla_j \left(\mu_A(0,c) - \mu_B(0,c) - \Omega \eta \sigma_{kk} \right) \quad (1.112)$$

où,

Ω : volume molaire.

η : facteur de taille.

μ : potentiel chimique.

5.3. Modification des conditions aux limites ou de la géométrie du milieu

Les conditions aux limites doivent être prises en compte dans le cas où la surface ou les interfaces sont perméables aux atomes et aux lacunes. Ces interfaces peuvent être le siège de création ou de destruction d'une ou plusieurs espèces (création ou annihilation de lacunes).

Les limites de phases peuvent par exemple être déplacées sous l'action d'une contrainte et changer ainsi les conditions aux limites. La géométrie impose aussi des conditions qui peuvent avoir un effet sur la diffusion.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé quelques éléments de la théorie de la diffusion, puis nous nous sommes intéressés aux cas de l'interdiffusion dans des systèmes complètement miscibles. Nous avons présenté l'approche continue qui permet de décrire l'évolution de la concentration en fonction du temps lors d'un recuit pour un coefficient de diffusion constant, et qui donne lieu à des profils de concentration qui évoluent de manière symétrique autour des interfaces. Puis nous avons présenté une approche atomistique qui prend en compte la variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration. Les effets de cette dépendance sur l'évolution des interfaces sont brièvement mentionnés. Nous avons rappelé certains principes de la théorie de l'élasticité et présenté le cas d'une multicouche déposée sur substrat, qui nous sera utile pour la suite de l'étude. Enfin, nous avons discuté brièvement de l'influence des contraintes sur la diffusion.

Bibliographie:

- [ALL03]: *Atomic Transport in Solids*, A. R. Allnatt et A. B. Lidiard, Cambridge University Press, (2003)
- [BEK03]: D. L. Beke, C. Csehati, Z. Erdélyi, and I. A. Szabo, Segregation in nanostructures, Chapter 7, 211, Nanoclusters and Nanocrystals, American Scientific, Stevenson Ranch, CA) (2003)
- [COO71]: H.E. Cook and D. de Fontaine, *Acta Metall.*, 19, 607 (1971)
- [ERD01]: Z. Erdélyi, Rapport de thèse, Université Aix Marseille 3, Marseille (2001)
- [ERD02]: Z. Erdélyi, I. A. Szabo, D. L. Beke, *Phys. Rev. Lett.*, 89, 16590 (2002)
- [ERD04]: Z. Erdélyi, G. L. Katona, and D. L. Beke, *Phys. Rev. B*, 69, 113407 (2004)
- [EPS65]: S. G. Epstein, O. N. Carlson, *Acta. Met.* 13, 487 (1965)
- [GHE01]: *Diffusion Phenomena: Cases and Studies*, Richard Ghez, Springer, (2001)
- [GLI99]: M.E. Glicksman, *Diffusion in Solids: Field Theory, Solid-State Principles, and Applications*, Wiley, (1999)
- [HUN42]: H.B. Huntington, F. Seitz, *Phys. Rev.* 61, 315 (1942)
- [HUN42-2]: H.B. Huntington, *Phys. Rev.* 61, 325 (1942)
- [KIR42]: E.O. Kirkendall, *Trans. AIME* 147, 104 (1942)
- [LAN67]: L. Landau, E. Lifchitz, *Physique théorique tome VII: théorie de l'élasticité*, édition MIR (1967)
- [MAR90]: G. Martin, *Phys. Rev. B*, 41, 2279 (1990)
- [NYE61]: J. F. Nye, *Propriétés physiques des cristaux Leur représentation par des tenseurs et des matrices*, Dunod (1961)
- [PHI85]: J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Les éditions de physique (1985)
- [PHI96]: J. Philibert, *Diffusion and Stress*, Defect Diffusion Forum, Vol 129- 130,3 (1996)
- [ROU06]: J. M. Roussel, P. Bellon, *Phys. Rev. B*, 73, 85403 (2006)
- [SEN93]: A. Senhaji, *Étude théorique du dépôt de couches minces métalliques: de la structure électronique à la cinétique*, Rapport de thèse, Université Paris sud, Orsay (1993)
- [SMI47]: A.D. Smigelskas, E.O. Kirkendall, *Trans. AIME* 171, 130 (1947)
- [SPA96]: F. Spaepen, *J. of Magn. Magn. Mat.*, 156, 407 (1996)

CHAPITRE II

Présentation des systèmes et techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous allons présenter les caractéristiques de chaque système étudié (Mo-V et Cu-Ni), en terme de coefficients de diffusion et de constantes élastiques afin d'expliquer le choix de ces deux systèmes. Nous détaillerons ensuite les outils expérimentaux qui ont été utilisés pour les dépôts, les recuits, et la caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X.

1. Présentation des systèmes

Le point commun entre les deux systèmes (Mo-V et Cu-Ni) est le fait qu'ils forment des solutions solides à haute température. Les deux diagrammes d'équilibre sont en fuseau, avec une lacune de miscibilité à basse température pour le système Cu-Ni. Par contre, leurs structures et leurs propriétés élastiques sont différentes. Nous disposons ainsi de deux systèmes très proches d'un point de vue mélange chimique, et différents d'un point de vue élastique.

1.1. Le système Cu-Ni

Ces deux éléments sont côte à côte dans le tableau périodique. Nous allons présenter leurs structures, leurs propriétés élastiques et thermodynamique en terme de diagramme de phase et de coefficient de diffusion.

1.1.1. Propriétés structurales et élastiques

Le cuivre et le nickel ont une structure cristalline cubique à faces centrées, avec des paramètres de maille de 3.6150Å pour le cuivre et 3.5238Å pour le nickel, ce qui donne un désaccord paramétrique de 2.5%. Les constantes élastiques et le coefficient de « Poisson biaxial (001) » ζ , correspondant à l'effet Poisson dans le cas d'une contrainte biaxiale, sont donnés dans le tableau 2-1 à la température ambiante. Le coefficient de Poisson biaxial (001) est égal à $2C_{12}/C_{11}$ comme il est montré dans le chapitre 1 (§4.3.2).

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	ζ
Cu [EPS65]	168.3	121.1	75.7	1.4438
Ni [ALE60-2]	250.8	150	123.5	1.2209

Tableau 2-1: Constantes élastiques et coefficient de Poisson biaxial (001) pour le cuivre et le nickel

1.1.2. Diffusion dans le système Cu-Ni

Le diagramme de phase du système Cu-Ni est un diagramme en fuseau avec une lacune de miscibilité fortement asymétrique comme le montre la figure 2-1. Les températures de fusion sont 1357.6K pour le Cuivre et 1728K pour le Nickel.

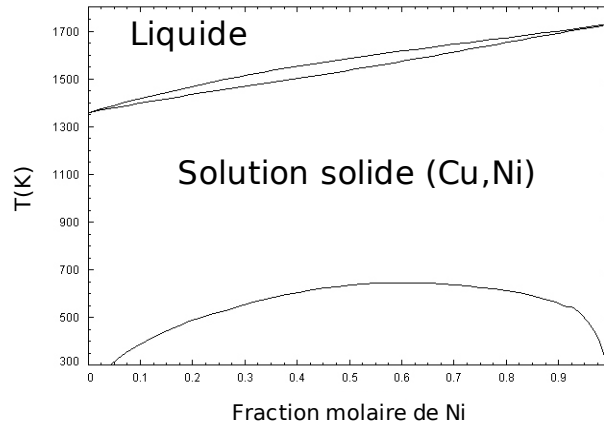


Fig 2-1: Diagramme d'équilibre Cu-Ni [SGTE]

La figure 2-2 présente l'évolution du coefficient d'interdiffusion en fonction de la concentration [WAN08] dans l'alliage CuNi. L'interpolation est faite sur les données expérimentales obtenues par Heumann [HEU72] et Iijima [IJJ82].

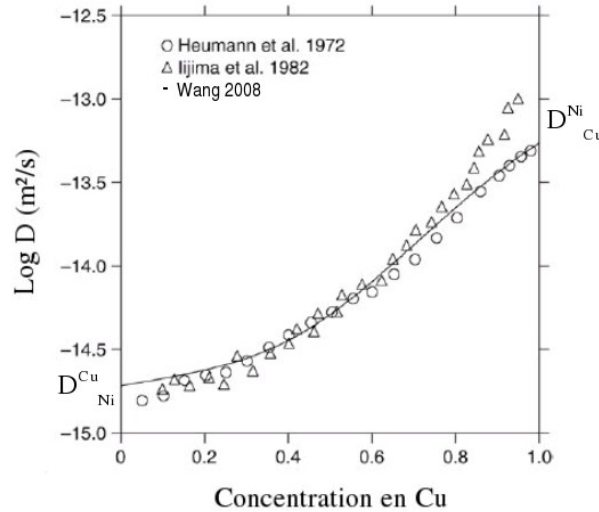


Fig 2-2: Évolution du coefficient d'interdiffusion dans l'alliage CuNi en fonction de la fraction molaire de Cu à 1273K [WAN08]

On note à partir de la figure 2-2 que la variation du coefficient d'interdiffusion n'est pas exponentielle en fonction de la concentration. A partir de ces valeurs et de la définition du coefficient d'interdiffusion montrée dans le chapitre précédent (relation 1.51), on dispose des coefficients de diffusion du nickel dans le cuivre pur qu'on note $D_{\text{Ni}}^{\text{Cu}}$, ainsi que celui du cuivre dans le nickel $D_{\text{Cu}}^{\text{Ni}}$. En utilisant la relation (1.82) qui relie le coefficient de diffusion à la concentration montrée dans le chapitre I (§3.1.2), on estime la valeur du paramètre d'asymétrie m à partir de la relation:

$$m = \ln(D_{\text{Cu}}^{\text{Ni}}) - \ln(D_{\text{Ni}}^{\text{Cu}}) \quad (2.1)$$

A partir de la figure 2-2. On observe que l'écart entre les valeurs des coefficients aux extrémités de la courbe est de l'ordre de deux décades, ce qui correspond à une valeur de m de 4.6 à 1273k. Ayant la valeur de m à la température montrée ci-dessus, sachant qu'elle est proportionnelle à $1/T$ (chapitre I §3.1.2), on obtient la valeur à 650K avec la relation suivante:

$$m_1 T_1 = m_2 T_2 \quad (2.2)$$

La valeur de m est donc de l'ordre de 9.0 à 650K, cette valeur est comparable à celle donnée par Erdélyi qui est de 9.2 à 700K [ERD04] ce qui correspond à une valeur de 9 à 650K. De plus, en ajustant les énergies d'activation de saut de lacune de son modèle, Roussel [ROU06] a obtenu une valeur similaire du paramètre d'asymétrie (9.2 à 650K).

Nous avons donc obtenu un ordre de grandeur de la valeur du paramètre d'asymétrie m dans le cas du système Cu-Ni. Cette valeur est estimée à environ 9 à 650K, elle sera comparée aux résultats obtenus expérimentalement en cas de présence d'asymétrie de diffusion.

1.2. Le système Mo-V

Contrairement au système Cu-Ni, le molybdène et le vanadium sont plus éloignés dans le tableau périodique. Néanmoins, ils présentent la même structure cristalline (cubique centrée) et leur diagramme de phase est en forme de fuseau sans lacune de miscibilité.

1.2.1. Propriétés élastiques

Les deux éléments ont une structure cristalline cubique centrée, avec des paramètres de maille de 3.1472Å pour le molybdène et 3.0274Å pour le vanadium, ce qui donne un désaccord paramétrique de 3.8%. Les constantes élastiques sont données comme suit:

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	ζ	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	ζ	ζ_{moy}
Mo	469.6 ¹	167.6 ¹	107.0 ¹	0.714 ¹	440.77 ²	172.43 ²	121.88 ²	0.782 ²	0.714 ¹
V	227.95 ³	118.70 ³	42.55 ³	1.042 ³	228.70 ⁴	119.00 ⁴	43.15 ⁴	1.0407 ⁴	1.041

Tableau 2-2: Constantes élastiques du molybdène et du vanadium et les modules de Poisson biaxiaux (001) ζ correspondants (Mo: ¹[BOL62], ²[FEA63]. V: ³[ALE60], ⁴[BOL61])

Pour le molybdène on a choisi de garder les valeurs de la référence [BOL62] car les échantillons utilisés pour les mesures sont plus purs que ceux de la référence [FEA63]. Les incertitudes relatives données par les auteurs sur les constantes élastiques sont de 0.44%, soit 0.88% pour le module de Poisson biaxial. Pour le vanadium, les valeurs des constantes élastiques des deux références sont très proches et donnent un écart de 0.04%, ceci est dû à la qualité des échantillons et aux techniques utilisées qui ont permis d'obtenir ces valeurs. La précision des valeurs des constantes élastiques donnée par Bolef [BOL61] est de 0.4%, soit une incertitude sur ζ de 0.8%.

1.2.2. Diffusion dans le système Mo-V

Le diagramme de phase du système Mo-V est constitué d'un fuseau avec une solution solide comme le montre la figure 2-3. Les températures de fusions des éléments purs sont de 2896K pour le molybdène et de 2175K pour le vanadium.

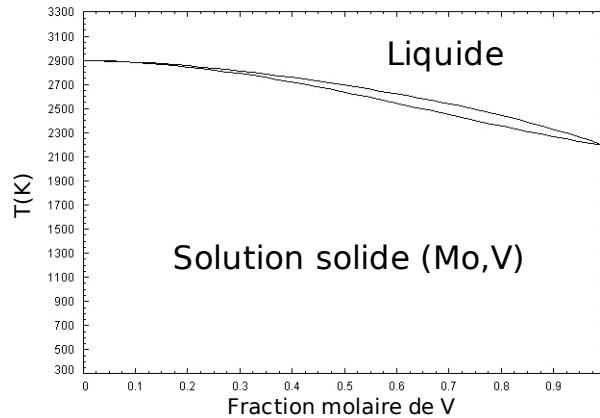


Fig 2-3: Diagramme d'équilibre Mo-V [SGTE]

Les paramètres qui permettent de calculer les coefficients de diffusion sont donnés dans le tableau suivant:

	D^0 ($10^{-4} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Q (kJmol^{-1})	Température (K)
V dans V	0.288	309.6	997-1915
V dans Mo	2.9	473.1	1803-1998
Mo dans Mo	8	488.2	1360-2773

Tableau 2-3: Préfacteurs et énergies d'activation des coefficients de l'autodiffusion du vanadium et du molybdène ainsi que ceux de l'hétérodiffusion du vanadium dans le molybdène [LAN90]

A partir des paramètres montrés dans le tableau 2-3, le coefficient de diffusion s'écrit en fonction de la température de la manière suivante [PHI85]:

$$D = D^0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2.3)$$

Avec:

D^0 : préfacteur lié à la fréquence de saut.

Q : énergie d'activation.

R : constante des Gaz parfaits.

T : température en Kelvin.

Sachant que la valeur du coefficient de diffusion du molybdène dans le vanadium n'est pas connue, on ne peut pas trouver un ordre de grandeur de la valeur du paramètre d'asymétrie

m de la même manière que pour le système Cu-Ni, car en toute rigueur cette valeur est définie comme suit:

$$m = \ln(D_{Mo}^V) - \ln(D_V^{Mo}) \quad (2.4)$$

A partir des données dont on dispose, à l'aide de la relation (2.3) on calcule le coefficient d'autodiffusion du vanadium D_V^V et de son hétérodifffusion dans le molybdène D_V^{Mo} . On trouve un paramètre d'asymétrie de 8.3 à 1850K ce qui correspond à environ 15 à 1000K. Cette valeur a été prise également par Erdélyi dans ces travaux [ERD02] [ERD04] [ERD04-2], néanmoins elle est approchée et reste à corriger par rapport à l'écart entre D_{Mo}^V et D_V^{Mo} .

Nous avons donc dans ce système un ordre de grandeur pour la valeur de m autour de 15 à partir des données relevées dans la littérature. Ceci nous permettra d'avoir une base pour discuter les résultats obtenus expérimentalement sur ce système.

2. Techniques expérimentales

Nous allons dans ce qui suit présenter les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse. Nous commencerons avec les dépôts puis les recuits, et finirons par les techniques de caractérisation, en l'occurrence la diffraction des rayons X, en mettant l'accent sur le principe de chaque technique et les paramètres les plus importants.

2.1. Technique de dépôt

Les dépôts ont été effectués par l'équipe de D. Beke dans le cadre d'un projet Balaton avec l'université de Debrecen en Hongrie. La technique utilisée est la pulvérisation magnétron sous argon.

2.1.1. Principe de la pulvérisation magnétron

La pulvérisation magnétron consiste à créer un plasma d'argon dans l'enceinte, puis à accélérer les ions Ar^+ de ce plasma pour pulvériser un matériau cible. Le plasma est entretenu par une différence de potentiel entre la cible déposée sur une cathode et le substrat déposé sur une anode (porté généralement au potentiel 0). Il se trouve confiné près de la cible par effet magnétique dû à des aimants permanents disposés à l'arrière de la cathode. L'épaisseur du confinement du plasma est d'environ 1 cm pour une distance cible-cathode qui est de l'ordre de 10 cm [TRE97].

Dans le cas de la pulvérisation de matériaux isolants ou semi-conducteurs, une accumulation de charges positives se produit autour de la cible. Cette accumulation conduit à un écrantage électrostatique qui empêche les ions Ar^+ d'atteindre la cible, et arrête ainsi le processus de dépôt. Pour éviter cet effet, on utilise une tension radio-fréquence qui décharge la cible à chaque demi-alternance négative. Un couplage capacitif cathode-générateur est réalisé, pour créer une tension d'autopolarisation continue et négative aux bornes de la capacité. Cette tension sert à accélérer les ions, moins mobiles que les électrons, afin qu'ils acquièrent suffisamment d'énergie pour arracher un ou plusieurs atomes de la cible.

2.1.2. Présentation du dispositif expérimental

Les multicouches ont été préparées à partir de cibles élémentaires par pulvérisation magnétron en courant continu. Comme le montre la figure 2-4, le système de dépôt est composé d'une chambre cylindrique en acier inoxydable avec un diamètre de 400 mm, dans laquelle deux cathodes de 50 mm chacune sont placées sur la plaque du fond à 30° d'inclinaison par rapport à la perpendiculaire du substrat. Le substrat est placé sur le point d'intersection entre les lignes directrices des deux cathodes. La distance entre les cibles et le substrat est de 80 mm. Deux caches ont été montés dans le système de dépôt, l'un d'eux est placé entre les deux cathodes, et le second entre les cathodes et le substrat. Celui qui est placé entre les cathodes a une forme conique avec une ouverture réglable sur le côté du cône. Il est connecté à un moteur pas à pas via un arbre rotatif. Le cache entre les cathodes et le substrat est une plaque métallique relié à un système pneumatique. Ces caches permettent une isolation totale et une protection des cathodes et du substrat.

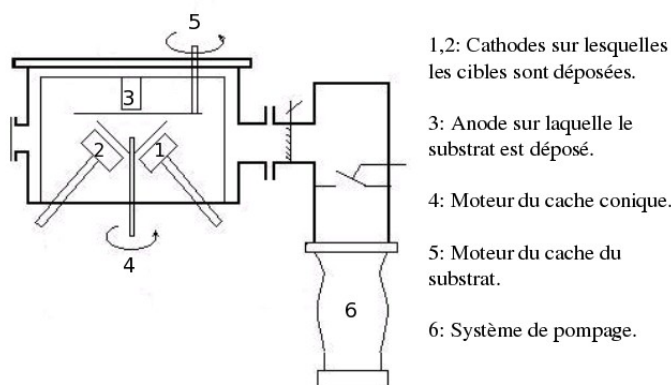


Fig 2-4: Schéma du dispositif expérimental de dépôt par pulvérisation magnétron

Beaucoup d'options sont offertes pour permettre un nettoyage facile du substrat et des cibles, en plus elles permettent des modes opératoires séquentiels et de co-dépôt. Suivant le réglage de l'ouverture sur le cache conique, on peut effectuer des dépôts de multicouches avec des interfaces abruptes ou diffuses. Les interfaces diffuses sont réalisées par un co-dépôt des deux éléments de courte durée à chaque période de dépôt.

2.1.3. Paramètres de dépôt

Les multicouches sont déposées sur un monocristal de MgO orienté (001) de dimensions 5x5x1 mm³. Le vide de base appliqué pour ces dépôts est entre 10⁻⁷ et 5x10⁻⁷ mbar.

L'orientation des multicouches Cu/Ni est (001), la température du substrat est de 200°C. La puissance de la pulvérisation pour le cuivre varie entre 40 et 95 W ce qui correspond à une vitesse de dépôt entre 0.21 et 0.5 nm/s. Pour le nickel la vitesse est de 0.36 nm/s pour une puissance de 125 W.

Pour Mo/V, les multicouches sont orientées (001). Lors des dépôts, la température du

substrat est comprise entre 600 et 700°C suivant l'échantillon. Les vitesses de dépôt sont de 0.21 nm/s pour le molybdène et de 0.17 nm/s pour le vanadium, ce qui correspond à des puissances de pulvérisation de 80 et 150 W respectivement.

2.2. Recuits des multicouches

Afin de faire évoluer les structures des multicouches, on a effectué des recuits sous atmosphère neutre. Le choix des températures de recuit a été fait par rapport aux travaux antérieurs sur les deux systèmes Cu-Ni et Mo-V. Pour les multicouches Mo/V, en se basant sur les travaux effectués sur ce type de multicouches [BEK98][ERD02], nous avons choisi de faire des recuits à 700°C juste après le dépôt dans le même dispositif. Pour Cu/Ni, nous avons choisi une température de 400°C avec le dispositif expérimental présenté ci dessous.

2.2.1. Dispositif expérimental de recuit des multicouches Cu/Ni

Les recuits ont été effectués dans un four sous flux d'argon, le dispositif est muni d'un système de régulation de température qui permet de garder une température fixe de l'échantillon lors du recuit. Le système permet aussi d'avoir une montée de la température et un refroidissement rapide comme le montre la figure 2-5, afin d'éviter les évolutions qui peuvent avoir lieu au cours de ces deux phases.

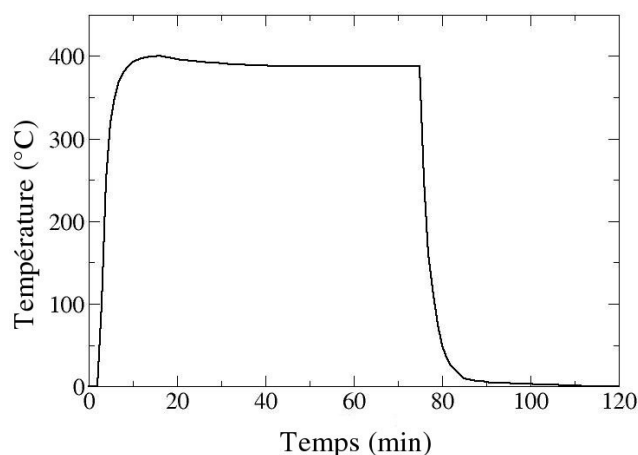


Fig 2-5: Exemple d'une évolution de la température d'une multicouche Cu/Ni recuite avec le dispositif expérimental.

Le dispositif montré dans la figure 2-6 est constitué d'un tube en quartz à l'intérieur duquel on dépose l'échantillon. Le four est de forme cylindrique et se déplace sur des glissières le long du tube, ceci permet d'avoir une source de chaleur localisée sur une zone réduite. Ce système a l'avantage de permettre une montée et une descente en température rapides, car on monte le four à température voulue, puis on le place sur l'échantillon. De la même manière, on retire le four de l'échantillon afin de refroidir l'échantillon assez vite. La régulation de la température s'effectue directement sur le four, à l'aide d'un thermocouple monté directement sur l'élément chauffant, ceci permet d'avoir une température stable de l'échantillon lors du recuit. Quant à l'enregistrement du cycle de recuit, il est fait grâce à un autre thermocouple placé à l'intérieur d'une gaine en quartz monté sur l'échantillon.

Afin de déterminer l'écart entre la température du four et celle de l'échantillon, nous avons effectué une mesure de la température de l'échantillon en fixant la valeur de celle du four. Nous avons ainsi obtenu un écart entre la température du four et de l'échantillon d'environ 30°C.

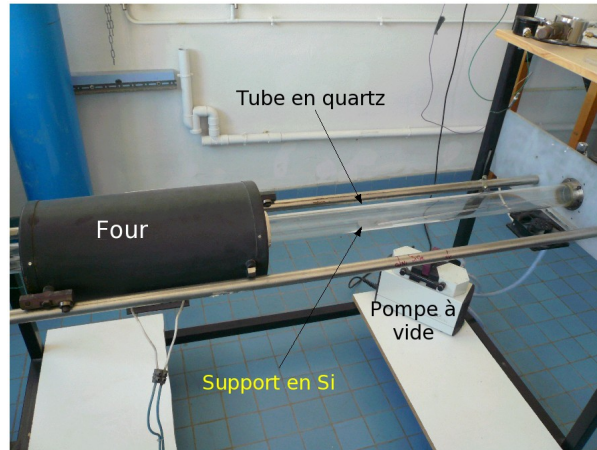


Fig 2-6: Dispositif de recuit utilisé pour les multicouches Cu/Ni

L'échantillon est déposé sur une plaque de Silicium à l'intérieur du tube et sa température est enregistrée grâce au thermocouple disposé à côté. Sachant que le système n'est pas totalement étanche, on a travaillé en surpression d'argon. Avec une pompe à vide, on chasse l'air qui est contenu dans le tube, puis on injecte le gaz en surpression, et afin d'avoir un taux d'oxygène très bas, on fait plusieurs cycles de pompage et de remplissage à l'argon. On maintient le système en surpression tout au long de la manipulation afin d'éviter toute entrée d'air dans le tube.

2.3. Technique de caractérisation: Diffraction des rayons X

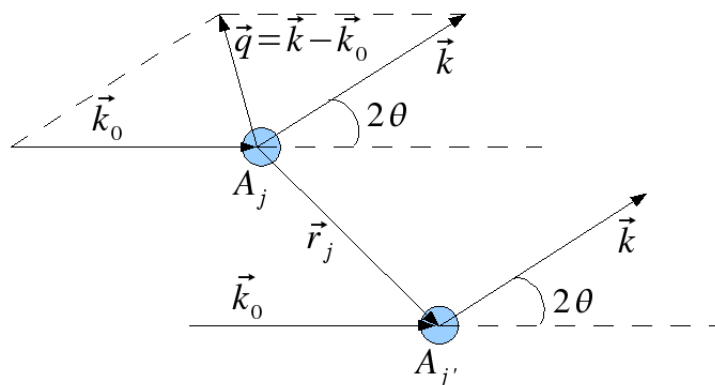


Fig 2-7: Diffusion du rayonnement X par deux éléments

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques avec des longueurs d'ondes comprises entre 0.1 et 10Å. L'interaction de ce type d'ondes avec la matière donne lieu à deux phénomènes: l'absorption et la diffusion. Dans le cas de la diffusion, l'interaction est définie par les paramètres montrés sur la figure 2-7 [LAB98]. Avec:

\vec{q} : le vecteur de diffusion.

2θ : l'angle entre les vecteurs d'ondes incident et diffusé.

$A_j, A_{j'}$: les amplitudes diffusées par les éléments A et A'.

\vec{k}_0, \vec{k} : les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffusé.

On note que la diffusion peut être cohérente si elle est due à une interaction élastique entre le rayonnement et la matière ou incohérente si elle est due à une interaction inélastique. Dans le premier cas il existe une relation de phase entre l'onde incidente et l'onde diffusée alors que dans le second, il n'y a aucune relation de phase entre les deux ondes. L'intensité s'écrit pour chaque cas comme suit:

Pour la diffusion cohérente:

$$I = \left| \sum A_j \exp(iqr_j) \right|^2 \quad (2.5)$$

Pour la diffusion incohérente:

$$I = \sum |A_j|^2 \quad (2.6)$$

Les exemples de la diffusion incohérente sont les suivants:

- **Diffusion Compton:** Une partie de l'énergie des photons incidents est communiquée à la matière. Le module du vecteur d'onde incidente $|\vec{k}_0|$ est différent de celui de l'onde diffusée $|\vec{k}_0| \neq |\vec{k}|$.
- **La fluorescence X:** Le photon cède toute son énergie à un électron de l'atome qui s'élève à un niveau d'énergie supérieur et devient excité. Le rayonnement de fluorescence correspond à l'émission d'un photon suite à la désexcitation de ce niveau d'énergie. L'onde émise ne présente pas de relation de phase avec l'onde incidente et son énergie dépend de la nature de l'atome.

Pour la diffusion cohérente on peut citer la diffusion Thomson qui correspond à l'oscillation des particules chargées de la matière sous l'effet d'un rayonnement incident et l'émission d'une onde électromagnétique de même fréquence et un déphasage α avec l'onde incidente $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$. Les protons étant beaucoup plus lourds que les électrons, l'amplitude de leur oscillation est négligeable devant celle de l'oscillation des électrons. Il en résulte que le rayonnement émis est essentiellement dû aux oscillations des électrons.

La diffusion des rayons X sans changement de longueur d'onde peut conduire à des phénomènes de diffraction localisés si le milieu diffusant est périodique, ce qui est le cas des cristaux [PRO99]. Étant donné que ce travail porte sur des matériaux cristallins, nous nous intéresserons au phénomènes de diffraction, ce qui réduit l'étude à celle de la diffusion cohérente élastique. Lorsque $\vec{k} = \vec{k}_0$, la norme du vecteur de diffusion q s'écrit comme suit:

$$|q| = 4 \frac{\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2.7)$$

λ étant la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

2θ : l'angle entre les vecteurs d'ondes incident et diffusé.

L'amplitude d'un faisceau de rayons X, diffusé dans une direction est proportionnelle au facteur de diffusion atomique qui est défini comme la transformée de Fourier de la densité électronique d'un atome [EBE97]. En tenant compte des effets d'absorption et de dispersion anormale lorsque l'énergie du rayonnement incident est proche des bandes d'absorption atomiques, le facteur de diffusion atomique s'écrit comme suit:

$$f(q, \lambda) = f_0(q) + \Delta f'(\lambda) + i \Delta f''(\lambda) \quad (2.8)$$

$f_0(q)$: transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome.

$\Delta f'(\lambda)$: correction de dispersion anormale variant avec la longueur d'onde du rayonnement.

$\Delta f''(\lambda)$: correction d'absorption variant avec la longueur d'onde du rayonnement.

Les valeurs de $f_0(q)$ sont données dans les tables internationales de cristallographie [ITC95], sachant que la valeur de $f_0(0)$ est égale à Z le numéro atomique de l'élément. Les valeurs de $\Delta f'(\lambda)$ et de $\Delta f''(\lambda)$ sont tabulées en fonction de l'énergie du rayonnement [DABAX].

2.3.1. Principes généraux de la diffraction des rayons X

Dans le cas de la diffusion par un solide, l'amplitude diffusée par l'ensemble des centres diffuseurs que constituent les atomes, peut représenter une source secondaire de rayonnement aussi importante que l'onde incidente. On distingue donc deux théories rendant compte de la diffraction par un solide:

- **La théorie cinématique:** Elle s'applique lorsque l'amplitude de l'onde diffusée est négligeable par rapport à celle de l'onde incidente. Dans ce cas, seule la diffusion de l'onde incidente est prise en compte. L'intensité diffusée s'écrit alors comme suit:

$$I \propto \left| \sum f_j \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 \quad (2.9)$$

Avec:

f_j : facteur de diffusion atomique de l'atome j

\vec{q} : vecteur de diffusion

\vec{r}_j : vecteur position de l'atome j

- **La théorie dynamique:** Elle s'applique lorsque l'amplitude de l'onde diffusée est comparable à celle de l'onde incidente et tient compte des effets de diffusions multiples.

Pour ce travail de thèse, nous n'utilisons que la théorie cinématique pour décrire les interactions entre les rayons X et la matière. Cette approche est parfaitement justifiée par la faible intensité diffractée par les multicouches étudiées.

2.3.2. Dispositifs expérimentaux de diffraction des rayons X

- **Dispositif expérimental en laboratoire**

Le dispositif utilisé au laboratoire est un goniomètre 4 cercles dont les mouvements sont montrés sur la figure 2-8. La source de rayons X est un tube à anode de cuivre dont le foyer peut être ponctuel ou linéaire, le rayonnement principal obtenu est monochromatique et correspond à la raie d'émission K_{α} du cuivre. Les optiques utilisées à l'avant sont des fentes croisées qui permettent de définir la taille du faisceau au niveau de l'échantillon, et de réduire la divergence. Les optiques utilisées à l'arrière sont des fentes longues de résolution angulaire 0.3° avec un cristal de graphite disposé avant le détecteur.

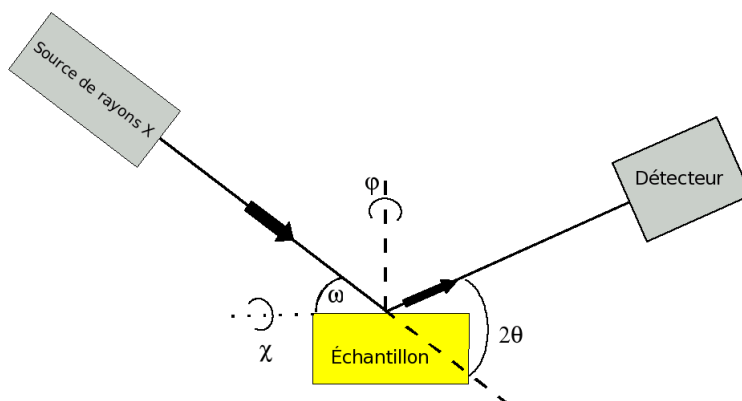


Fig 2-8: Présentation d'un goniomètre 4 cercles

Les angles de rotations du goniomètre sont les suivants:

ω : l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon.

2θ : l'angle entre le faisceau incident et la direction d'observation du détecteur.

ϕ : rotation autour de la normale à la surface de l'échantillon.

χ : rotation autour de l'axe défini par l'intersection entre le plan de diffusion et la surface de l'échantillon.

- **Dispositif expérimental utilisé à l'ESRF**

Les mesures de diffraction sur les échantillons Mo/V ont été effectués à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), sur la ligne de lumière BM2 (diffusion diffuse à multi longueurs d'onde D2AM) [FER98], en collaboration avec Hubert Renavier. Le rayonnement synchrotron y est produit de la manière suivante: des électrons sont accélérés puis dirigés vers l'anneau de stockage où ils sont maintenus à une énergie de 6 GeV. La trajectoire des électrons dans l'anneau est contrôlée au moyen d'aimants de courbure. Au niveau des aimants, les électrons émettent un rayonnement présentant un spectre blanc contenant en particulier des rayons X durs. La ligne D2AM est placée sur un de ces aimants de courbure. En plus des fentes qui permettent de limiter la divergence du faisceau, deux miroirs placés avant et après le monochromateur focalisent le faisceau verticalement et coupent les harmoniques. Un monochromateur, constitué de deux monocristaux de silicium placés en condition de Bragg pour des plans (111), permet de sélectionner une énergie dans la

gamme 5-25keV, avec une résolution de l'ordre de l'eV ($\Delta E/E=2.10^{-4}$). Le premier cristal est refroidi, et le deuxième cristal est courbé afin d'assurer une focalisation sagittale du faisceau. La dimension de la tache de focalisation sur l'échantillon est de l'ordre de $0,1 \times 0,2 \text{ mm}^2$.

L'échantillon de taille $5 \times 5 \text{ mm}^2$ a été placé au centre d'un diffractomètre 7 cercles. La résolution angulaire des moteurs est inférieure à $0,001^\circ$ sur tous les angles, ce qui correspond pour les gammes d'angles et d'énergies que nous avons utilisé à une résolution sur q inférieure à 10^{-5} \AA^{-1} . Le dispositif est montré sur le schéma ci dessous:

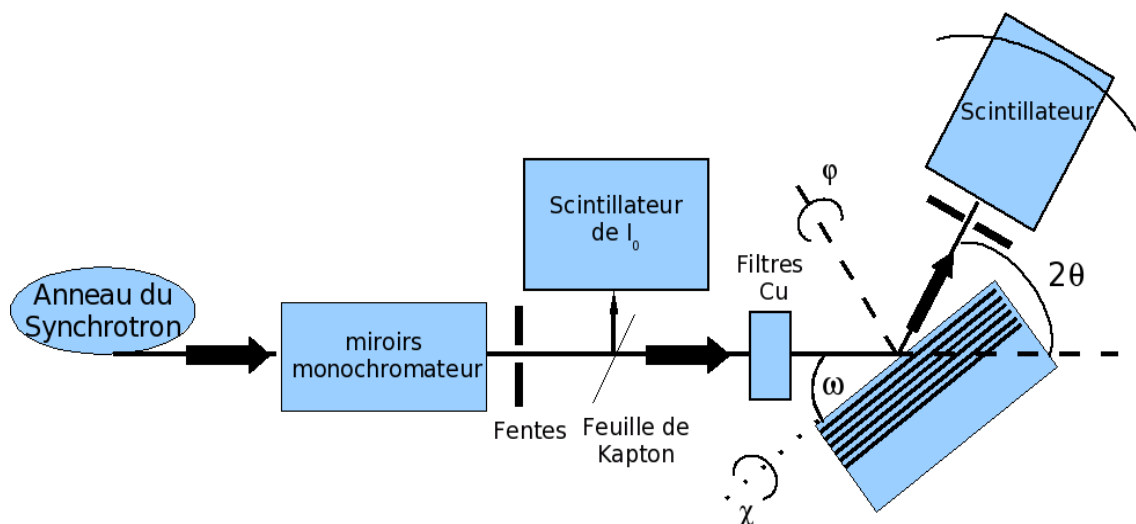


Fig 2-9: Dispositif expérimental de diffraction des rayons X utilisé à l'ESRF

Le dispositif expérimental montré sur la figure 2-9 permet 3 mouvements de rotations pour l'échantillon: ω , ϕ , χ . Le détecteur peut tourner sur 4 cercles, mais nous avons utilisé essentiellement les mouvements ω et 2θ . Un système de filtres placé en amont de l'échantillon permet de garder une gamme d'intensité qui peut être enregistrée dans la plage de linéarité du détecteur.

A la sortie du monochromateur, le rayonnement passe par des fentes croisées qui permettent le réglage de sa taille, puis il traverse une feuille de Kapton pour diffuser une partie qui est enregistrée. Ceci permet d'avoir l'évolution de l'intensité du faisceau incident I_0 lors de la mesure des spectres, et de normaliser l'intensité diffractée.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées en mode « **E constant** » dans lequel l'énergie (la longueur d'onde) du faisceau incident est fixée à une valeur donnée, et les balayages sont effectués avec les différents rotations du goniomètre.

● Traitement des données

Les données brutes obtenues avec ce dispositif doivent subir deux corrections expérimentales. Ces corrections sont données comme suit:

- **Correction des filtres:** Le système est muni de 6 filtres de cuivre qui se déclenchent un à un au fur et à mesure de l'enregistrement du spectre. Les facteurs de corrections suivant le

nombre de filtre sont déterminés au préalable, on multiplie le signal enregistré par le facteur correspondant au nombre de filtres déclenchés à l'instant t . La figure 2-10 montre la mesure réelle obtenue avec le détecteur et les facteurs de correction correspondants aux filtres lors de la mesure.

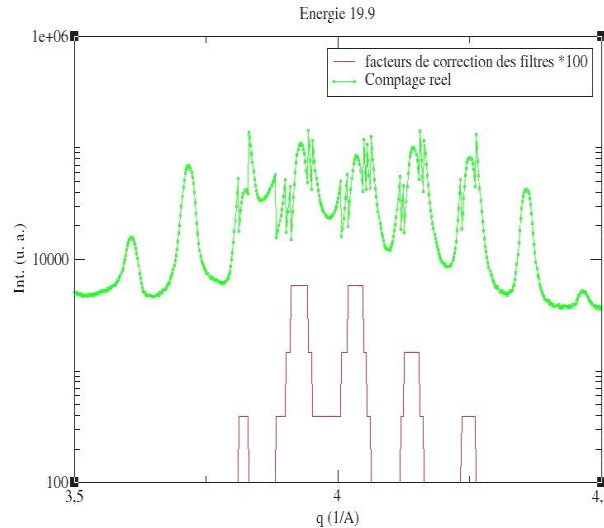


Fig 2-10: Intensité enregistrée avec le détecteur et paramètre de correction des filtres

- **Normalisation sur l'intensité du faisceau incident:** La source n'étant pas constante en intensité, il est nécessaire de normaliser les spectres diffractés par l'intensité du faisceau incident, qui est enregistrée en même temps que la mesure avec le second détecteur.

2.3.3. Géométries de diffraction

- **Diffraction symétrique coplanaire**

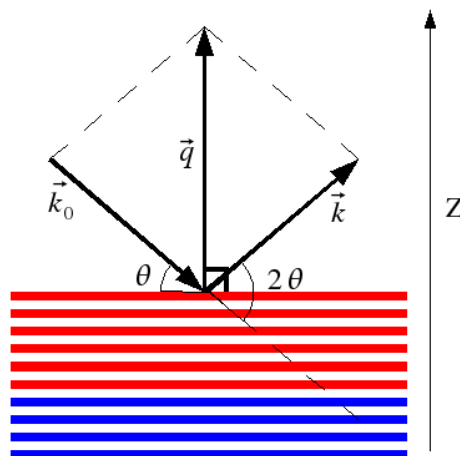


Fig 2-11: Géométrie symétrique coplanaire

Les mesures sont effectuées en géométrie symétrique coplanaire. Le terme coplanaire veut dire que le plan de diffraction défini par les vecteurs d'ondes incident et diffracté,

coïncide avec le plan d'incidence des rayons X, défini par le vecteur d'onde incident et la normale à la surface. La diffraction est dite symétrique, car les vecteurs d'onde incident et diffracté font le même angle avec la surface de l'échantillon. La figure 2-11 présente cette géométrie, il en résulte que les mouvements du détecteur et de l'échantillon se font simultanément avec $\omega = \theta$. Les plans susceptibles de diffracter sont parallèles à la surface, on obtient ainsi une information sur la direction de croissance.

- **Rocking curve**

Cette mesure s'effectue en fixant l'angle 2θ sur un pic de diffraction de la mesure symétrique et en faisant varier ω . Elle permet de mesurer la mosaïcité à partir de la largeur à mi hauteur du pic de diffraction obtenu.

- **Diffraction en incidence rasante**

Afin d'obtenir l'information dans la direction parallèle à la surface, on a effectué des mesures en incidence rasante. Contrairement à la géométrie précédente, dans cette géométrie, le plan de diffraction n'est plus coplanaire au plan d'incidence du faisceau de rayons X et l'angle entre le vecteur de diffusion et la surface de l'échantillon est de quelques dixièmes de degré. Le faisceau de rayons X rase la surface de l'échantillon, d'où le nom d'incidence rasante. Sur un goniomètre 4 cercles l'angle χ est proche de 90° , et les plans qui diffractent sont perpendiculaires à la surface de l'échantillon comme cela est montré dans la figure 2-12.

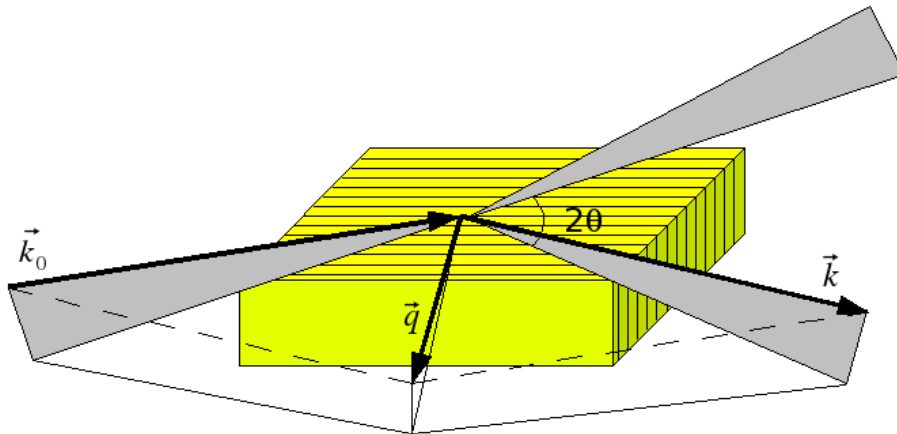


Fig 2-12: Géométrie de diffraction en incidence rasante

- **Figures de pôles ou mesure de texture**

Les figures de pôles permettent de connaître précisément l'orientation cristallographique des couches. Elles répertorient l'ensemble des directions de l'espace correspondant aux normales aux plans d'une famille $\{hkl\}$. Leur représentation bidimensionnelle se fait généralement par projection stéréographique de la sphère des pôles dans le plan de l'échantillon.

L'acquisition de la répartition dans l'espace de ces normales aux plans $\{hkl\}$ s'effectue avec le goniomètre 4 cercles en fixant l'angle 2θ à la position de diffraction d'une famille de plans $\{hkl\}$. L'échantillon est mis en rotation autour des axes φ et χ de manière à recueillir l'intensité diffractée dans tout l'espace supérieur de l'échantillon. En raison de la faible quantité de matière, seule l'orientation des plans denses, c'est à dire des plans de faibles indices, sera recherchée.

2.3.4. Comparaison entre les mesures enregistrées au laboratoire et celles enregistrées à l'ESRF

Nous avons superposé les spectres obtenus à l'ESRF et ceux obtenus en laboratoire pour les échantillons Mo/V comme le montre la figure 2-13 pour l'un d'eux. On voit que les pics sont plus larges et le bruit de fond plus important sur la mesure effectuée en laboratoire. Effectivement l'intensité diffractée est le résultat du produit de convolution de l'intensité diffractée par l'échantillon et de la fonction instrumentale. Dans le cas d'une fonction instrumentale importante, on observe un élargissement des pics de diffraction. Ainsi la fonction instrumentale en laboratoire est plus importante qu'à l'ESRF.

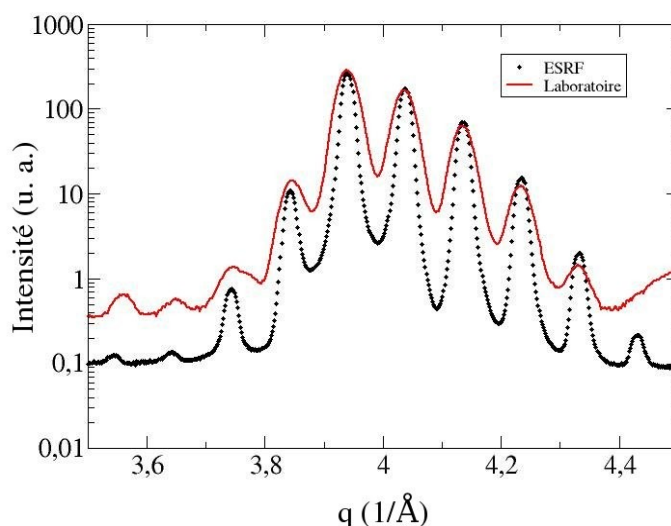


Fig 2-13: Comparaison entre un spectre de diffraction de rayons X obtenu à l'ESRF et en laboratoire pour une multicouche Mo/V

3. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les deux systèmes étudiés: Cu-Ni et Mo-V. Nous avons montré leurs propriétés en termes de diffusion et d'élasticité. En ce qui concerne la diffusion, les deux systèmes présentent des propriétés similaires. Leur diagramme de phase est en fuseau, bien que celui de Cu-Ni présente une lacune de miscibilité à basse température. Les valeurs du paramètre d'asymétrie m sont de l'ordre de 9 pour Cu-Ni, et autour de 15 pour Mo-V. Le cuivre et le nickel ont une structure cristalline cubique à faces centrées avec un désaccord paramétrique de 2.5%, alors que le molybdène et le vanadium sont cubiques centrés et leur désaccord paramétrique est de 3.8%. Les dépôts sont réalisés par pulvérisation

magnétron sur des substrats de MgO, les recuits sont effectués dans l'enceinte du dépôt pour Mo/V ou dans un four sous atmosphère d'argon pour Cu/Ni. Après avoir rappelé les principes généraux de la diffraction des rayons X, les appareils de mesures de laboratoire ainsi que celui installé sur la ligne de lumière BM2 de l'ESRF ont été présenté. Nous avons fini ce chapitre par une description des géométries coplanaire et rasante utilisées pour la caractérisation de nos multicouches.

Bibliographie

- [ALE60]: G. A. Alers, Phys. Rev. 119(5), 1532 (1960)
- [ALE60-2]: G. A. Alers, J. R. Neighbours and H. Sato, J. Phys. Chem. Solids 13, 40 (1960)
- [BEK98]: D. L. Beke, G. A. Langer, M. Kis-Varga, A. Dudas, P. Nemes, L. Daroczi, G. Kerekes and Z. Erdélyi, Vacuum 50(3–4), 373 (1998)
- [BOL61]: D. I. Bolef, J. Appl. Phys. 32(1), 100 (1961)
- [BOL62]: D. I. Bolef and J. De Klerk, J. Appl. Phys. 33(7), 2311 (1962)
- [DABAX]: <http://ftp.esrf.eu/pub/scisoft/xop2.3/DabaxFiles/>
- [EBE97]: J. P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, (1997)
- [EPS65]: S.G Epstein and O.N Carlson, Acta Metal. 13 , 487 (1965)
- [ERD02]: Z. Erdélyi, I. A. Szabo, D. L. Beke, Phys. Rev. Lett., 89, 16590 (2002)
- [ERD04]: Z. Erdélyi, G. L. Katona, and D. L. Beke, Phys. Rev. B, 69, 113407 (2004)
- [ERD04-2]: Z. Erdélyi, M. Sladeczek, L.-M. Stadler, I. Zizak, G. A. Langer, M. Kis-Varga, D. L. Beke, B. Sepiol, SCIENCE, 306, 1913-1915 (2004)
- [FEA63]: F. H. Featherston and J. R. Neighbours, Phys. Rev. 130(4), 1324 (1963)
- [FER98]: J.-L. Ferrer, J.-P. Simon, J.-F. Bérrar, B. Caillot, E. Fanchon, O. Kaïkati, S. Arnaud, M. Guidotti, M. Pirocchi and M. Roth, J. Synchrotron Rad. 5, 1346 (1998)
- [HEU72]: V.T. Heumann and K.J. Grundhoff, Z. Metallk. 63, 173 (1972)
- [IJJ82]: Y. Iijima, K. Hirano and M. Kikuchi, Trans. Japan Inst. Met. 23, 19 (1982)
- [ITC95]: International Tables for Crystallography, volume C (1995)
- [LAB98]: S. Labat, Contraintes et déformations dans des multicouches Au/Ni (111): rôle des interfaces et de la microstructure, Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille III (1998)
- [LAN90]: Mehrer, Diffusion in Solid Metals and Alloys, Landolt-Börnstein, New Series, III/26 (Berlin: Springer) (1990)
- [PRO99]: J. Protas, Diffraction des rayonnements Introduction aux concepts et méthodes, Dunod, (1999)
- [ROU06]: J. M. Roussel, P. Bellon, Phys. Rev. B, 73, 85403 (2006)
- [SGTE]: Scientific Group Thermodata Europe, Database (revised 2004)
- (<http://www.crct.polymtl.ca/>)
- [TRE97]: H. Trambly de Laissardière, Etude de miroirs multicouches X en réflexion et lumière diffuse. Application à l'analyse des multicouches implantées et à la fabrication d'optiques diffractives. Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille III (1997)
- [WAN08]: J. Wang, H. S. Liu, L. B. Liu, Z. P. Jin, Calphad 32(1), 94 (2008)

CHAPITRE III

Détermination de la structure de multicouches par diffraction des rayons X

On décrit ici les spécificités du spectre de diffraction d'une multicouche. Nous commençons donc ce chapitre par une présentation du calcul de l'intensité diffractée par une multicouche idéale, puis nous verrons quels sont les outils qui ont été développés pour remonter à la structure à partir du spectre de diffraction expérimental. Nous nous intéresserons ainsi à la "méthode directe" avec une approche basée sur une décomposition des profils de concentration et de distance en série de Fourier [GUI63], en partant du cas simple d'un profil sinusoïdal. Puis nous présenterons le cas plus général avec une structure construite avec plusieurs harmoniques. Nous discuterons ces limites, en situant les deux systèmes sur lesquels on travaille. Nous présenterons ensuite la méthode de détermination de la structure par simulation qui tient compte des imperfections d'une multicouche, en introduisant la notion de désordre structural, et les outils utilisés comme le logiciel SUPREX [FUL92] qui permet de simuler des spectres de diffraction en tenant compte de ce désordre. SUPREX permet par ailleurs de proposer des distributions de concentrations et de distances aux interfaces dans ces multicouches.

1. Diffraction des rayons X par une multicouche

1.1. Intensité diffractée par une multicouche

L'intensité diffractée par une multicouche cristalline composée de n plans est proportionnelle au module carré de son facteur de structure. En théorie cinématique, on écrit l'intensité diffractée comme suit (chapitre II § 2.3.1):

$$I(\vec{q}) \propto |F(\vec{q})|^2 = \left| \sum_{j=0}^{n-1} f_j e^{(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j)} \right|^2 \quad (3.1)$$

Avec:

f_j : facteur de diffusion atomique de l'atome j .

\vec{r}_j : position de l'atome j .

\vec{q} : vecteur de diffusion.

En géométrie symétrique coplanaire (chapitre II § 2.3.3), le vecteur de diffusion \vec{q} est perpendiculaire aux interfaces, et ainsi parallèle aux vecteurs de position des plans \vec{r}_j . Le produit scalaire $\vec{q} \cdot \vec{r}_j$ est égal au produit des modules. Pour simplifier l'écriture, nous allons dans ce qui suit mettre une égalité au lieu du facteur de proportionnalité. On écrit ainsi l'intensité diffractée comme suit:

$$I(q) = \left| \sum_{j=0}^{n-1} f_j e^{(iqr_j)} \right|^2 \quad (3.2)$$

f_j : facteur de diffusion atomique du plan j .

r_j : position du plan j .

q : module du vecteur de diffusion.

1.2. Cas de la multicouche idéale

Une multicouche idéale est définie comme la superposition de N bicouches strictement identiques. Chaque bicouche est formée d'une couche de n_A plans séparés par une distance d_A de l'élément A, et d'une couche de n_B plans séparés par une distance d_B de l'élément B. Ces deux couches sont séparées par une distance interfaciale qu'on notera d_{int} , comme le montre la figure 3-1.

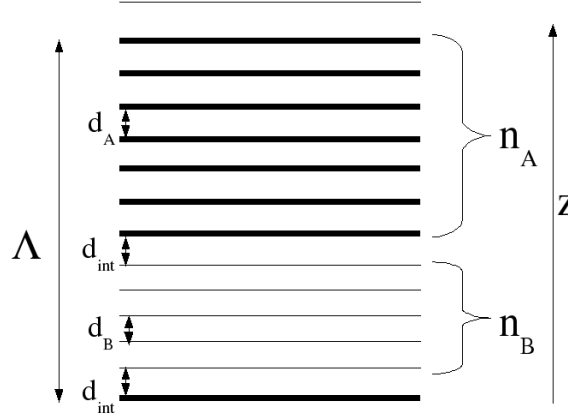


Fig 3-1: Présentation d'une bicouche A/B idéale

Les paramètres qui définissent une bicouche sont: Λ , n_A , d_A , n_B , d_B , d_{int} avec:

$n_{A(B)}$: nombre de plans de l'élément A(B).

$d_{A(B)}$: distance entre plans de l'élément A(B).

d_{int} : distance à l'interface entre la couche A et la couche B.

Λ : la période (représente l'épaisseur de la bicouche).

$$\Lambda = (n_A - 1) d_A + (n_B - 1) d_B + 2d_{int} \quad (3.3)$$

Si on considère que d_{int} est la moyenne entre d_A et d_B :

$$d_{int} = \frac{d_A + d_B}{2} \quad (3.4)$$

On arrive à la relation suivante:

$$\Lambda = n_A d_A + n_B d_B \quad (3.5)$$

En diffraction des rayons X, en prenant comme origine le premier plan de l'élément A, le facteur de structure de la bicouche idéale en géométrie symétrique peut être développé comme suit:

$$F(q) = f_A \sum_{j=0}^{n_A-1} e^{(iqj d_A)} + e^{(iq((n_A-1)d_A + d_{int}))} f_B \sum_{j=0}^{n_B-1} e^{(iqj d_B)} \quad (3.6)$$

$f_{A(B)}$: facteur de diffusion atomique du plan A(B).

Le facteur de structure peut aussi s'écrire comme suit:

$$F(q) = C(q) + e^{(iq((n_A-1)d_A + d_{int}))} D(q) \quad (3.7)$$

Avec:
$$C(q) = f_A \left[\frac{1 - \exp(i n_A d_A q)}{1 - \exp(i d_A q)} \right] \quad \text{et} \quad D(q) = f_B \left[\frac{1 - \exp(i n_B d_B q)}{1 - \exp(i d_B q)} \right]$$

Les carrés des fonctions $C(q)$ et $D(q)$ représentent respectivement les intensités diffractées par les n_A plans de A et les n_B plans de B.

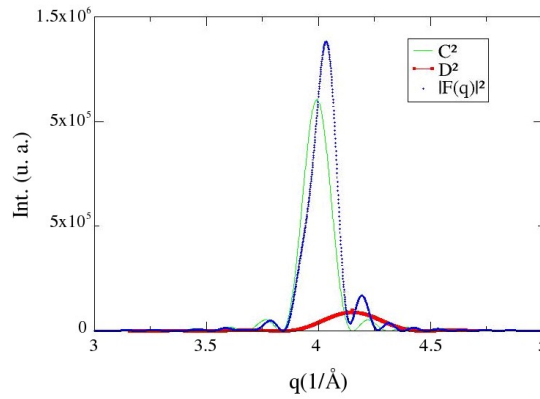


Fig 3-2: Module carré du facteur de structure d'une bicouche A/B idéale avec $f_A=42, f_B=23, n_A=25, n_B=14, d_A=1.5735\text{\AA}, d_B=1.512\text{\AA}$

La figure 3-2 présente l'intensité diffractée par une couche constituée de 25 plans de l'élément A (C^2), l'intensité diffractée par une couche constituée de 14 plans de l'élément B (D^2), et le carré du facteur de structure d'une bicouche AB formée par ces deux couches ($|F(q)|^2$). Les fonctions C^2 et D^2 admettent des maximums à $q=n2\pi/d_A$ et $q=m2\pi/d_B$ respectivement avec n et m entiers. Ces valeurs maximales sont proportionnelles aux carrés du facteur de diffusion atomique f , et du nombre de plans de l'élément qui constitue la couche. La largeur du pic est inversement proportionnelle à l'épaisseur de chaque couche. Ainsi, une couche épaisse d'un élément donne des pics fins et intenses.

Pour une multicouche composée de N bicouches, où le même motif est répété N fois, on écrit l'intensité diffractée comme suit:

$$I(q) = |F(q) + e^{(iq\Lambda)} F(q) + \dots + e^{(iq(N-1)\Lambda)} F(q)|^2 \quad (3.8)$$

$F(q)$ étant le facteur de structure du motif (la bicouche). Cette relation peut aussi s'écrire:

$$I(q) = |F(q)|^2 \left| \sum_{k=0}^{N-1} e^{(iqk\Lambda)} \right|^2 \quad (3.9)$$

Le spectre de diffraction des rayons X présente dans le cas d'une multicouche une forme particulière, qui est due à la périodicité de la structure. L'intensité diffractée par la

multicouche se décompose ainsi en un produit du module au carré du facteur de structure d'une bicouche, et de la fonction de Laue (fonction d'interférence)[PIE90], qui représente l'interférence des amplitudes diffusées par les N bicouches. On peut ainsi écrire la variation de l'intensité diffractée en fonction du module du vecteur de diffusion q de la manière suivante:

$$I(q) \propto |F(q)|^2 \cdot |S(q)|^2 \quad (3.10)$$

A partir de (3.9) le calcul de la somme permet de définir la fonction de Laue comme suit:

$$|S(q)|^2 = \left(\frac{\sin(Nq\Lambda/2)}{\sin(q\Lambda/2)} \right)^2 \quad (3.11)$$

Cette fonction périodique trouve des valeurs maximales pour $q = j \frac{2\pi}{\Lambda}$, avec j entier.

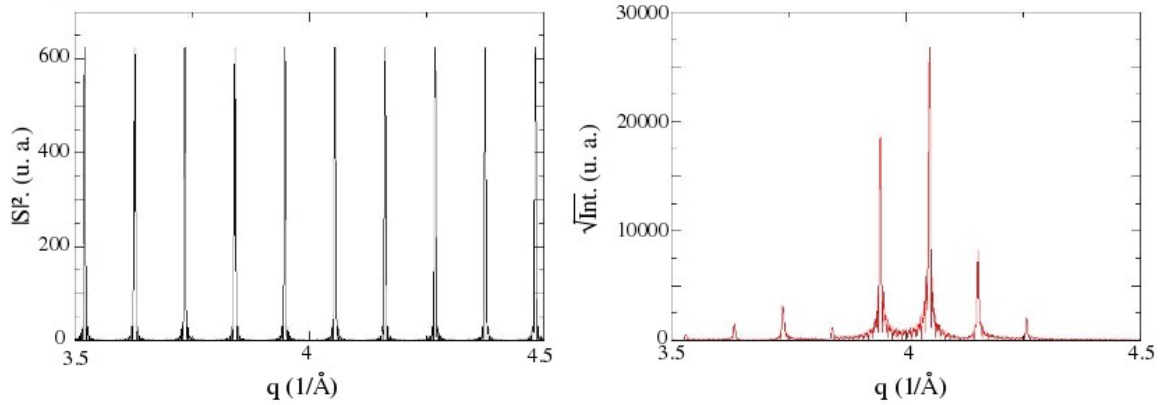


Fig 3-3: Fonction de Laue (à gauche), la forme de la racine de l'intensité diffractée (à droite), avec $f_A=42$, $f_B=23$, $n_A=25$, $n_B=14$, $d_A=1.5735\text{\AA}$, $d_B=1.512\text{\AA}$, $N=25$

La figure 3-3 représente la forme de la fonction d'interférence, et celle de l'intensité diffractée pour une multicouche composée de 25 bicouches de 25 plans de Mo et de 14 plans de V.

L'intensité diffractée est obtenue par le produit du module carré du facteur de structure de la bicouche et de la fonction de Laue. Les satellites sont positionnés aux valeurs de q égales à $j2\pi/\Lambda$. Si on définit $\bar{d} = \Lambda/(n_A+n_B)$ comme étant la distance moyenne entre plans, pour $j = n_A+n_B$, la position du satellite correspond à:

$$q = \frac{2\pi}{\bar{d}} \quad (3.12)$$

On peut ainsi écrire, dans le cas de la multicouche idéale, la position des satellites noté p^j .

$$q = p \frac{2\pi}{\bar{d}} + j \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (3.13)$$

p : ordre de diffraction
 j : indice du satellite

A partir de ces constatations, on peut retrouver les valeurs de Λ , et \bar{d} , directement à partir des positions des satellites du spectre de diffraction. D'après la relation (3.13), pour un spectre de diffraction d'ordre p , si on note Δq l'écart entre deux satellites consécutifs, on retrouve la valeur de Λ en utilisant la relation:

$$\Lambda = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (3.14)$$

La détermination de la distance moyenne se fait à partir de la position du satellite 1^0 ($p=1, j=0$) avec la relation (3.12). La position de ce satellite ne peut être déterminée que si on connaît les éléments qui constituent la multicouche et leurs proportions approximatives. En effet ceci permet de connaître la gamme dans laquelle se trouve cette distance moyenne, et choisir le satellite p^0 .

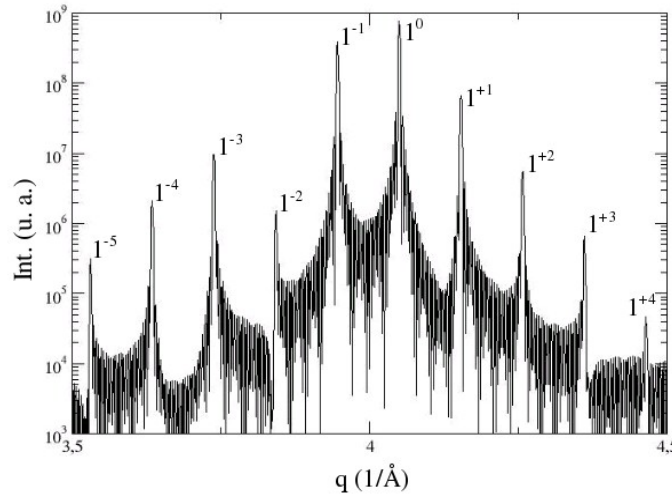


Fig 3-4: Exemple d'indexation de satellites sur un spectre symétrique, avec les paramètres suivants: $f_A=42, f_B=23, n_A=25, n_B=14, d_A=1.5735\text{\AA}, d_B=1.512\text{\AA}, N=25$

Dans le cas d'une multicouche parfaite, après avoir retrouvé les valeurs de Λ et \bar{d} à partir des positions des satellites, il suffirait donc de connaître les valeurs de d_A, d_B pour retrouver n_A, n_B . Mais en pratique d_A et d_B sont les inconnues que l'on recherche. A l'inverse, la connaissance de n_A et n_B ne permet pas de déterminer d_A et d_B .

Si on s'intéresse au cas le plus général d'une multicouche quelconque, où les distances et les facteurs de diffusion atomiques peuvent varier d'un plan à l'autre, le calcul du facteur de structure de la bicouche ne peut plus se faire avec la relation (3.7). Les méthodes développées pour la détermination de la structure d'une multicouche peuvent être divisées en deux catégories, la première qu'on appellera « méthode directe » consiste à remonter aux paramètres qui définissent la structure directement à partir des valeurs des intensités des satellites. La seconde méthode est basée sur la simulation du spectre de diffraction pour reproduire les intensités relatives des satellites. Nous allons détailler dans ce qui suit les approches développées pour chaque méthode, en mettant l'accent sur le domaine de validité de chaque approche.

2. Détermination de la structure d'une multicouche, méthode directe

Plusieurs approches ont été développées pour remonter au profil de concentration et de distance d'une multicouche à partir de la mesure de diffraction des rayons X directement à partir des intensités des satellites. Nous allons dans ce qui suit présenter ces différentes approches, et déterminer les avantages et les limites de chaque modèle.

• Interfaces abruptes et interfaces diffuses

Nous avons présenté précédemment le calcul de l'intensité diffractée pour le cas d'une multicouche avec un profil de concentration abrupte. Dans ce qui suit, nous allons voir comment retrouver la structure d'une multicouche, pour le cas d'un profil de concentration diffus sinusoïdal. Il est utile de rappeler quand on parle de profil diffus, que c'est le cas où une zone de mélange entre la couche A et la couche B se crée, le passage de la concentration de A vers B se fait graduellement sur un certain nombre de plans.

2.1. Approche de Guinier

La première approche historique développée par Guinier [GUI63], consiste en une décomposition du profil de concentration et de distance en séries de Fourier. Le calcul a été fait pour le cas d'un réseau linéaire avec une modulation sinusoïdale simultanée des distances et des facteurs de diffusion atomique par plan. Cette modulation selon l'axe Z est donnée comme suit :

$$d_j = d \left(1 + \varepsilon \sin \left(\frac{2\pi j d}{\Lambda} \right) \right) \quad (3.15)$$

$$f_j = f \left(1 + \eta \sin \left(\frac{2\pi j d}{\Lambda} \right) \right) \quad (3.16)$$

Avec:

η, ε : les amplitudes des fonctions sinusoïdales.

d_j : distance entre le plan j et le plan j+1. d : distance moyenne entre deux plans.

f_j : facteur de diffusion atomique du plan j. f : facteur de diffusion atomique moyen.

Λ : période de la multicouche, $\Lambda = nd$, avec n le nombre de plans dans la bicouche.

Si on note r_j la position du plan j par rapport à un plan origine qu'on notera plan 0, on peut donc définir r_j par la somme des distances du plan 0 au plan j:

$$r_j = \sum_{k=0}^{j-1} d_k \quad (3.17)$$

En assimilant la somme à une intégrale sachant que les écarts entre les distances sont assez faibles, on trouve:

$$r_j = jd - \frac{\Lambda \varepsilon}{2\pi} \cos \frac{2\pi j d}{\Lambda} + \frac{\Lambda \varepsilon}{2\pi} \quad (3.18)$$

Pour ne pas alourdir les expressions qui vont suivre, on laisse de côté le terme constant $\Lambda \varepsilon / 2 \pi$, cela revient à changer l'origine de l'axe r et n'affecte pas le calcul de l'intensité diffractée.

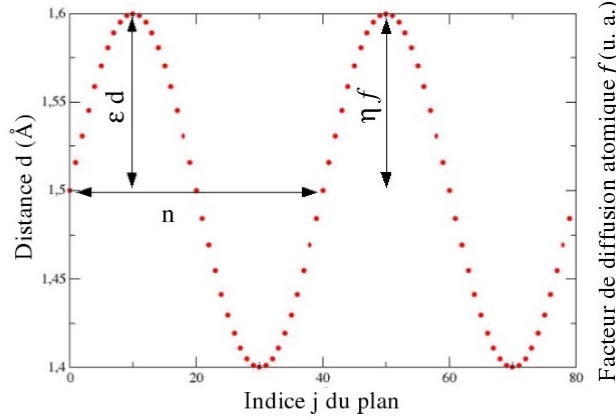


Fig 3-5: Représentation de l'évolution sinusoïdale de la distance d et du facteur de diffusion f en fonction de l'indice du plan j sur deux bicouches avec un nombre de plans $n=40$

L'amplitude diffractée peut se calculer en théorie cinématique en utilisant la relation (3.1). Mais elle peut aussi être définie par la transformée de Fourier de la densité électronique qui est donnée par:

$$A(q) = TF[\rho(r)] = TF\left[f\left(1 + \eta \sin\left(\frac{2\pi r}{\Lambda}\right)\right) \sum_j \delta(r - r_j)\right] \quad (3.19)$$

On a donc la transformée de Fourier du produit de deux fonctions qui peut se calculer par le produit de convolution des TF de ces fonctions. La fonction $\delta(r - r_j)$ est la fonction pic ou fonction de Dirac [GUI63]. La transformée de Fourier de $\sum \delta(r - r_j)$ est calculée comme suit:

$$TF\left[\sum_j \delta(r - r_j)\right] = \int \sum_j \delta\left(r - jd + \frac{\Lambda \varepsilon}{2\pi} \cos\frac{2\pi jd}{\Lambda}\right) \exp(iqr) dr \quad (3.20)$$

La transformée de Fourier de la fonction δ est une fonction exponentielle, la relation (3.20) peut s'écrire comme une somme d'exponentielles comme suit:

$$\sum_j \int \delta\left(r - jd + \frac{\Lambda \varepsilon}{2\pi} \cos\frac{2\pi jd}{\Lambda}\right) \exp(iqr) dr = \sum_j \exp\left[iq\left(jd - \frac{\Lambda \varepsilon}{2\pi} \cos\frac{2\pi jd}{\Lambda}\right)\right] \quad (3.21)$$

La relation (3.20) peut donc s'écrire:

$$TF\left[\sum_j \delta(r - r_j)\right] = \int \sum_j \delta(r - jd) \exp\left(\frac{-i \Lambda \varepsilon q}{2\pi} \cos\frac{2\pi r}{\Lambda}\right) \exp(iqr) dr \quad (3.22)$$

On a ainsi fait apparaître le produit de deux fonctions. La transformée de Fourier de $\Sigma\delta(r-r_j)$ se calcule alors avec le produit de convolution des TF de ces deux fonctions:

$$TF[\sum_j \delta(r-r_j)] \approx TF[\sum_j \delta(r-jd)] * TF\left[1 - \frac{i\Lambda \varepsilon q}{2\pi} \cos \frac{2\pi r}{\Lambda}\right] \quad (3.23)$$

Pour simplifier le calcul, on considère:

$$\Lambda \varepsilon q / 2\pi \approx 0 \quad (3.24)$$

et on fait le développement limité suivant:

$$\exp\left(\frac{-i\Lambda \varepsilon q}{2\pi} \cos \frac{2\pi r}{\Lambda}\right) \approx 1 - \frac{i\Lambda \varepsilon q}{2\pi} \cos \frac{2\pi r}{\Lambda} \quad (3.25)$$

Sachant que:

$$TF[\sum_j \delta(r-jd)] = \frac{1}{d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d}\right) \quad (3.26)$$

et que:

$$\begin{aligned} TF\left[1 - \frac{i\Lambda \varepsilon q}{2\pi} \cos \frac{2\pi r}{\Lambda}\right] &= \delta\left(\frac{q}{2\pi}\right) \\ &- \frac{i\Lambda \varepsilon q}{4\pi} \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} + \frac{1}{\Lambda}\right) - \frac{i\Lambda \varepsilon q}{4\pi} \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} - \frac{1}{\Lambda}\right) \end{aligned} \quad (3.27)$$

On arrive ainsi au résultat suivant:

$$\begin{aligned} TF[\sum_j \delta(r-r_j)] &\approx \frac{1}{d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d}\right) \\ &- \frac{i\Lambda \varepsilon q}{4\pi d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} + \frac{1}{\Lambda}\right) - \frac{i\Lambda \varepsilon q}{4\pi d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} - \frac{1}{\Lambda}\right) \end{aligned} \quad (3.28)$$

Pour obtenir l'amplitude, il reste encore à calculer la TF de $f(1 + \eta \sin(2\pi r/\Lambda))$. Elle est donnée par:

$$TF[f(1 + \eta \sin \frac{2\pi r}{\Lambda})] = f\delta\left(\frac{q}{2\pi}\right) - \frac{\eta f i}{2} \delta\left(\frac{q}{2\pi} + \frac{1}{\Lambda}\right) + \frac{\eta f i}{2} \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{1}{\Lambda}\right) \quad (3.29)$$

On trouve ainsi l'amplitude diffractée par le produit de convolution de (3.28) et (3.29):

$$\begin{aligned}
 A(q) \approx & \frac{f}{d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d}\right) - \frac{\eta f i}{2d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} + \frac{1}{\Lambda}\right) + \frac{\eta f i}{2d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} - \frac{1}{\Lambda}\right) \\
 & - \frac{i \Lambda \varepsilon q f}{4\pi d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} + \frac{1}{\Lambda}\right) - \frac{i \Lambda \varepsilon q f}{4\pi d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} - \frac{1}{\Lambda}\right) \\
 & - \frac{\Lambda \varepsilon \eta q f}{8\pi d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} + \frac{2}{\Lambda}\right) + \frac{\Lambda \varepsilon \eta q f}{8\pi d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} - \frac{2}{\Lambda}\right)
 \end{aligned} \quad (3.30)$$

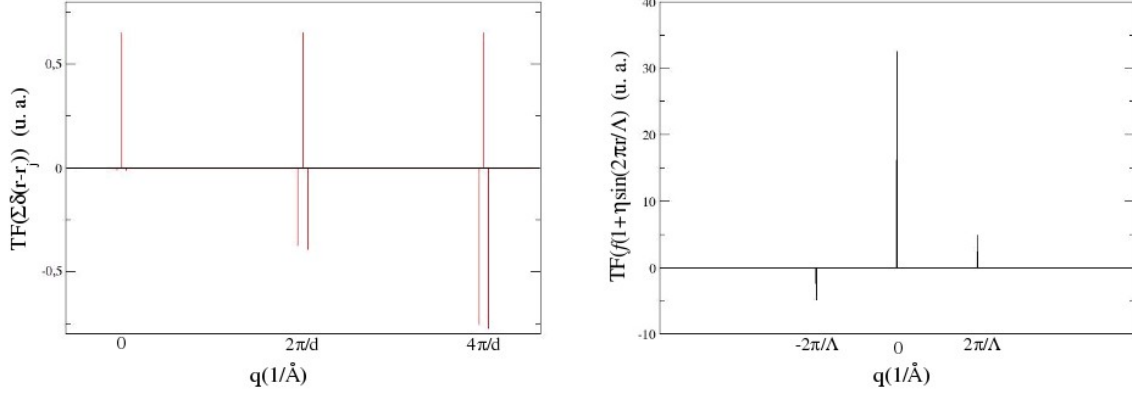


Fig 3-6: Valeurs des transformées de Fourier de $\Sigma\delta(r-r_j)$ (à gauche) et de $f(1+\eta\sin(2\pi r/\Lambda))$ (à droite), avec: $\varepsilon=0.005$, $\eta=0.3$, $d=1.54\text{\AA}$, $n=38$, $f=32.5$ (les valeurs autour des positions moyennes sont des valeurs imaginaires)

En supposant que ε et η sont très petits, on néglige les termes en $\varepsilon\eta$ par rapport à ceux en ε et η . On arrive ainsi au résultat suivant:

$$\begin{aligned}
 A(q) \approx & \frac{f}{d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d}\right) - \frac{\eta f i}{2d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} + \frac{1}{\Lambda}\right) + \frac{\eta f i}{2d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} - \frac{1}{\Lambda}\right) \\
 & - \frac{i \Lambda \varepsilon q f}{4\pi d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} + \frac{1}{\Lambda}\right) - \frac{i \Lambda \varepsilon q f}{4\pi d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} - \frac{1}{\Lambda}\right)
 \end{aligned} \quad (3.31)$$

A partir de la relation (3.31), on trouve les positions des satellites et les amplitudes correspondantes, comme suit:

$$\text{pour } q_- = \frac{2\pi j}{d} - \frac{2\pi}{\Lambda} \quad \text{l'amplitude diffractée est } A_- = -\frac{i \Lambda \varepsilon q f}{4\pi d} - \frac{i \eta f}{2d}$$

$$\text{pour } q_+ = \frac{2\pi j}{d} + \frac{2\pi}{\Lambda} \quad \text{l'amplitude diffractée est } A_+ = -\frac{i \Lambda \varepsilon q f}{4\pi d} + \frac{i \eta f}{2d}$$

$$\text{pour le pic moyen } q = \frac{2\pi j}{d} \quad \text{l'amplitude diffractée est } A_0 = \frac{f}{d}$$

Les rapports des intensités des satellites autour du satellite moyen sur celle du pic moyen sont donnés pour chaque position comme suit:

$$q_- = \frac{2\pi j}{d} - \frac{2\pi}{\Lambda} \quad F_-^2 = \left(\frac{A_-}{A_0} \right)^2 = \left(\frac{\Lambda \varepsilon q_-}{4\pi} + \frac{\eta}{2} \right)^2 \quad (3.32)$$

$$q_+ = \frac{2\pi j}{d} + \frac{2\pi}{\Lambda} \quad F_+^2 = \left(\frac{A_+}{A_0} \right)^2 = \left(\frac{\Lambda \varepsilon q_+}{4\pi} - \frac{\eta}{2} \right)^2 \quad (3.33)$$

On note qu'en l'absence de déformations ($\varepsilon=0$), les intensités des satellites sont les mêmes et sont uniquement fonction de η :

$$\varepsilon = 0 \rightarrow F_-^2 = F_+^2 = \left(\frac{\eta}{2} \right)^2 \quad (3.34)$$

A partir de ce résultat, on note que la différence d'intensité entre les satellites + et - est une indication de la présence d'un profil de distances.

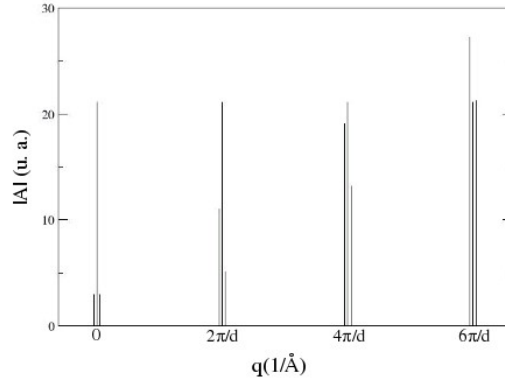


Fig 3- 7: Positions et modules des amplitudes des satellites calculés pour le modèle de Guinier avec $\varepsilon=0.005$, $\eta=0.3$, $d=1.54\text{\AA}$, $m=38$, $f=32.5$

Dans le cas de l'ordre 0 ($j=0$), on obtient la même intensité pour les satellites + et - autour du pic moyen, on a donc:

$$j=0 \rightarrow F_-^2 = F_+^2 = \left(\frac{\varepsilon}{2} - \frac{\eta}{2} \right)^2 \quad (3.35)$$

On note que dans le cas où il existe une relation entre ε et η , on peut les déterminer en résolvant le système constitué de deux équations. Dans le cas où ces deux valeurs sont indépendantes, la détermination de leurs valeurs est impossible, et on ne peut donc pas distinguer les effets de la déformation des effets du profil de concentration.

Dans le cas de l'étude des multicouches en réflectivité, l'effet de la déformation est en général négligeable devant celui de l'écart entre les facteurs de diffusion atomiques sur l'intensité des satellites, ceci est dû au fait que dans la majorité des systèmes étudiés, pour avoir un spectre exploitable il faut avoir un bon contraste des facteurs de diffusion atomique. La valeur de η doit être importante par rapport à celle de ε ($\eta \gg \varepsilon$).

Pour le cas des ordres supérieurs à 0, la sensibilité aux déformations est accrue et les valeurs de η et ε sont retrouvées en résolvant le système composé des équations (3.32) et (3.33). Sachant que n est le nombre de plans de la bicouche, on trouve les résultats suivants:

$$\begin{aligned} \text{Si } \frac{\eta}{\varepsilon} < jn+1 \text{ on trouve } \varepsilon &= \frac{4\pi(F_- + F_+)}{\Lambda(q_- + q_+)} \text{ et } \eta = \frac{2(F_-q_+ - F_+q_-)}{q_- + q_+} \\ \text{Si } \frac{\eta}{\varepsilon} > jn+1 \text{ on a } \varepsilon &= \frac{4\pi(F_- - F_+)}{\Lambda(q_- + q_+)} \text{ et } \eta = \frac{2(F_-q_+ + F_+q_-)}{q_- + q_+} \end{aligned}$$

Ce modèle présente néanmoins des limites qui sont dues au fait qu'il n'est exploitable que pour un profil purement sinusoïdal, ainsi qu'aux approximations effectuées lors des calculs montrés par l'expression (3.24): $\Lambda \varepsilon q / 2\pi \approx 0$, on en déduit que la validité de ces approximations dépend aussi de la période de la multicouche.

Afin de quantifier ces limites de validité, nous avons construit une série de multicouches avec des valeurs variables de ε et de η . Les tests consistent à calculer l'intensité diffractée par une structure connue où la concentration et la distance entre plans évolue d'une manière sinusoïdale dans la bicouche. A partir de l'intensité des satellites, on remonte aux valeurs de ε et de η , en utilisant le modèle décrit ci dessus à l'aide des relations (3.32) et (3.33). Les valeurs de la distance moyenne, du nombre de plans et du facteur de diffusion atomique moyen correspondent à une multicouche Mo/V, elle sont: $d= 1.54\text{\AA}$, $n=40$, et $f=32.5$.

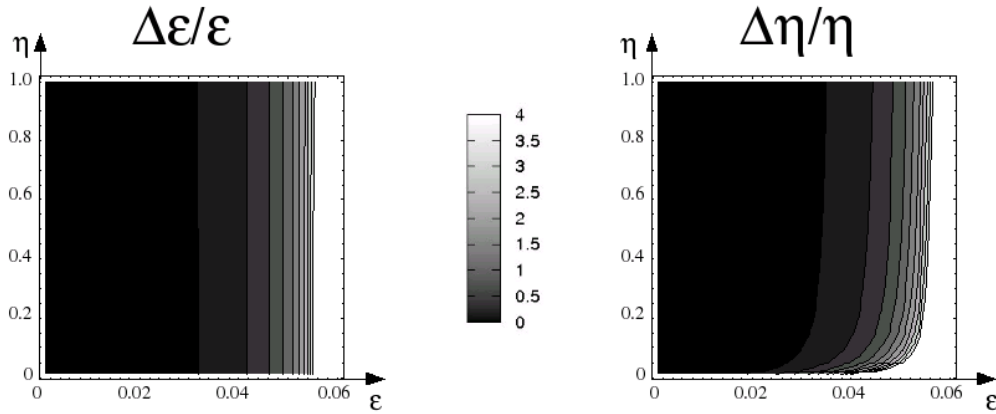


Fig 3-8: Évolution de $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ et de $\Delta\eta/\eta$ en fonction de ε et de η pour le modèle de Guinier avec une seule harmonique, $d= 1.54\text{\AA}$, $n=40$, et $f=32.5$ (spectres calculés au 1er ordre)

La figure 3-8 montre l'évolution de l'écart relatif entre les valeurs réelles de ε et η , et celles qui sont calculées à partir du spectre de diffraction au premier ordre avec l'approche de Guinier. On remarque que l'effet le plus important sur ces écarts est celui des valeurs de ε . A partir de la figure 3-9, on note que pour avoir des écart-types $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ et $\Delta\eta/\eta$ inférieurs à 10%, la valeur de ε ne doit pas dépasser 0.02 quelle que soit la valeur de η pour l'exemple décrit ci dessus, ce qui correspondrait à un désaccord de maille de 4%, ce qui rend ce modèle limité aux systèmes avec de faibles désaccords paramétriques.

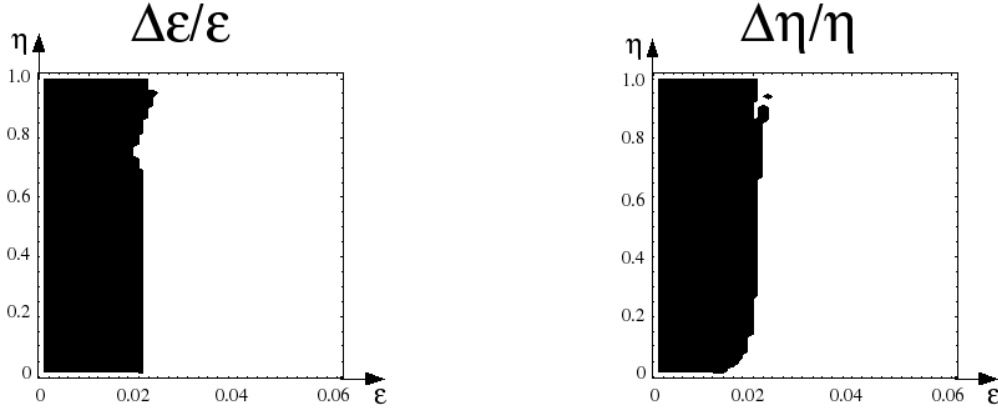


Fig 3-9: Zone de validité du modèle de Guinier avec une seule harmonique pour un écart type inférieur à 10% $d=1.54\text{\AA}$, $n=40$, et $f=32.5$

A partir des différents tests effectués, on a trouvé que les valeurs limites de ϵ pour ce modèle dépendent essentiellement du nombre de plan "n" dans la bicouche, la figure 3-10 montre cette dépendance qui est linéaire avec $1/n$.

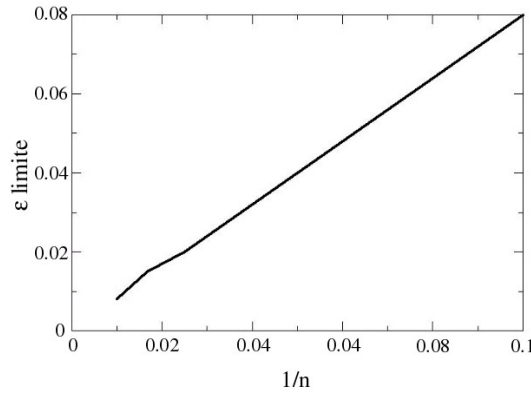


Fig 3-10: Évolution de la valeur limite de ϵ pour un écart relatif inférieur à 10% en fonction de l'inverse du nombre de plan dans la bicouche sur un spectre de diffraction du 1^{er} ordre (modèle de Guinier).

Pour le cas des systèmes sur lesquels j'ai travaillé, les valeurs de ϵ et η sont les suivantes : pour Cu/Ni: $\epsilon=0.013$ et $\eta=0.018$, et pour Mo/V: $\epsilon=0.019$ et $\eta=0.292$. D'après les résultats obtenus, pour ces systèmes, le nombre de plans dans la bicouche ne doit pas dépasser 70 plans pour Cu/Ni, et 40 plans pour Mo/V afin de pouvoir exploiter cette approche.

Les résultats donnés par (3.32) et (3.33) sont calculés pour un profil de distance et de concentration (profil du facteur de diffusion atomique) sinusoïdal, avec une relation de phase entre l'évolution de la distance et celle du facteur de diffusion atomique. Un profil quelconque peut s'écrire sous forme d'une somme de fonctions sinus et cosinus. Dans le cas d'une somme de sinus, étant donnée que cette fonction est impaire, le profil obtenu présente nécessairement des épaisseurs identiques des couches, par contre les largeurs des interfaces sont différentes. Si le profil est défini par une somme de cosinus, puisque c'est une fonction paire l'effet est inverse, les épaisseurs sont différentes, mais les interfaces ont les mêmes largeurs. Nous nous

limiterons dans ce qui suit, au cas de profils construits par une somme de sinus ou de cosinus. Même si la démonstration est faite pour une somme de sinus, il est facile de démontrer que le résultat est identique pour une somme de cosinus.

2.2. Approche avec plusieurs harmoniques

Définissons un profil par une somme de fonctions sinusoïdales dont les amplitudes sont réelles. Par rapport à l'approche avec une seule harmonique, les relations (3.15) et (3.16) deviennent:

$$d_j = d(1 + \varepsilon \sum_l Q_l \sin \frac{2\pi j l d}{\Lambda}) \quad (3.36)$$

$$f_j = f(1 + \eta \sum_l R_l \sin \frac{2\pi j l d}{\Lambda}) \quad (3.37)$$

Q_l : amplitude du $l^{\text{ème}}$ harmonique de la modulation la distance entre plans.

R_l : amplitude du $l^{\text{ème}}$ harmonique de la modulation du facteur de diffusion atomique par plans.

La position du plan j devient:

$$r_j = jd - \frac{\varepsilon \Lambda}{2\pi} \sum_l \frac{Q_l}{l} \cos \frac{2\pi j l d}{\Lambda} \quad (3.38)$$

Le calcul de l'amplitude diffractée est fait de la même manière que précédemment, avec des approximations supplémentaires. Le développement limité (3.25) devient:

$$\exp\left(\frac{-i \Lambda \varepsilon q}{2\pi} \sum_l \frac{Q_l}{l} \cos \frac{2\pi r l}{\Lambda}\right) \approx \prod_l \left(1 - \frac{i \Lambda \varepsilon q Q_l}{2\pi l} \cos\left(\frac{2\pi i r l}{\Lambda}\right)\right) \quad (3.39)$$

En négligeant tous les termes croisés dans ce produit, puisqu'on suppose que ε est petit, on trouve:

$$\exp\left(\frac{-i \Lambda \varepsilon q}{2\pi} \sum_l \frac{Q_l}{l} \cos \frac{2\pi r l}{\Lambda}\right) \approx 1 - \sum_l \left(\frac{i \Lambda \varepsilon q Q_l}{2\pi l} \cos\left(\frac{2\pi i r l}{\Lambda}\right)\right) \quad (3.40)$$

Les relations (3.28) et (3.29) deviennent respectivement:

$$TF\left[\sum_j \delta(r - r_j)\right] \approx \frac{1}{d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d}\right) - \sum_l \left(\frac{i Q_l \Lambda \varepsilon q}{4\pi l d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} + \frac{l}{\Lambda}\right) + \frac{i Q_l \Lambda \varepsilon q}{4\pi l d} \sum_j \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{j}{d} - \frac{l}{\Lambda}\right)\right) \quad (3.41)$$

$$TF\left[f(1 + \eta \sum_l R_l \sin \frac{2\pi r l}{\Lambda})\right] = f \delta\left(\frac{q}{2\pi}\right) - \frac{\eta f i}{2} \sum_l R_l \delta\left(\frac{q}{2\pi} + \frac{l}{\Lambda}\right) + \frac{\eta f i}{2} \sum_l R_l \delta\left(\frac{q}{2\pi} - \frac{l}{\Lambda}\right) \quad (3.42)$$

On arrive à des résultats analogues à ceux du cas simple avec une seule harmonique, donc au $l^{\text{ème}}$ satellite, on retrouve les positions et les rapports d'intensités qui sont donnés par:

$$q_{l-} = \frac{2\pi j}{d} - \frac{2\pi l}{\Lambda} \quad F_{l-}^2 = \left(\frac{A_{l-}}{A_0} \right)^2 = \left(\frac{Q_l \Lambda \varepsilon q_{l-}}{4\pi l} + \frac{R_l \eta}{2} \right)^2 \quad (3.43)$$

$$q_{l+} = \frac{2\pi j}{d} + \frac{2\pi l}{\Lambda} \quad F_{l+}^2 = \left(\frac{A_{l+}}{A_0} \right)^2 = \left(\frac{Q_l \Lambda \varepsilon q_{l+}}{4\pi m} - \frac{R_l \eta}{2} \right)^2 \quad (3.44)$$

Si on considère un couplage parfait entre l'évolution de d et de f ($R_l = Q_l$), on retrouve les valeurs des amplitudes pour le premier ordre ($j=1$) en utilisant les relations (3.43) et (3.44) [FLE80]:

$$Q_m = 2 \frac{F_{l-} q_{l+} - F_{l+} q_{l-}}{\eta (q_{l+} + q_{l-})} \quad (3.45)$$

$$\text{avec: } \eta = \frac{f_1 - f_2}{f_1 + f_2} \quad \text{et} \quad q_{l\pm} = \frac{2\pi}{d} \pm \frac{2\pi l}{\Lambda}$$

De la même manière que précédemment, cette approche reste limitée par les approximations qui ont été faites lors des calculs. Pour connaître les limites de ce modèle, nous avons effectué des tests avec deux structures composées chacune de 3 harmoniques tel que: $Q_1=R_1=0.82$, $Q_2=R_2=0.02$, $Q_3=R_3=0.16$, pour la première structure, et $Q_1=R_1=0.7$, $Q_2=R_2=0.25$, $Q_3=R_3=0.05$ pour la seconde, nous avons obtenu les profils de concentrations montrés sur la figure 3-11.

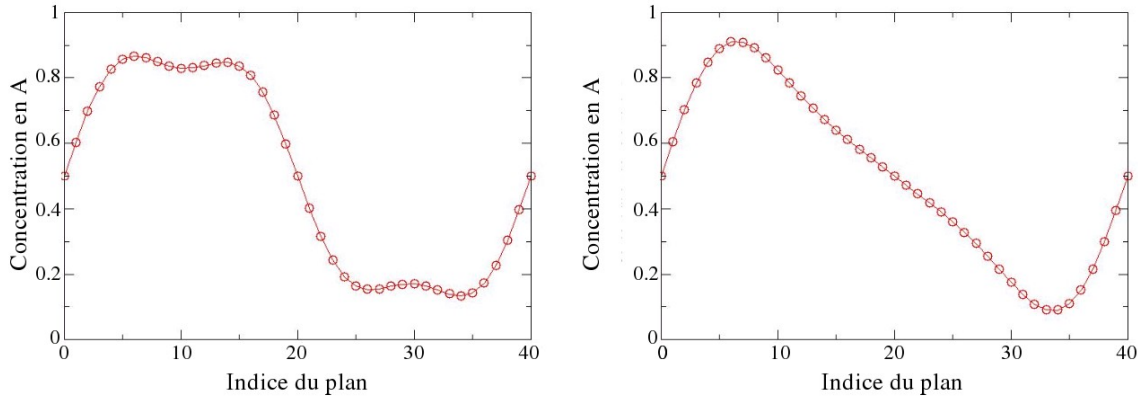


Fig 3-11: Profils de concentrations obtenus avec 3 harmoniques pour deux configurations, avec une bicouche formée de 40 plans. A gauche configuration 1: $Q_1=R_1=0.82$, $Q_2=R_2=0.02$, $Q_3=R_3=0.16$ et à droite, configuration 2: $Q_1=R_1=0.7$, $Q_2=R_2=0.25$, $Q_3=R_3=0.05$

Nous avons effectué les calculs de diffraction pour chaque structure afin de trouver une manière de quantifier les valeurs limites des Q_l et de R_l . On a tracé les valeurs des écarts entre l'amplitude introduite et celle calculée pour chaque structure en fonction des valeurs de η et de ε . Les écarts obtenus sur ces cartes dessinent des sortes de vallées périodiques. Ceci s'explique par le fait que les intensités des pics de diffraction oscillent en fonction de η et de

ϵ . On peut donc déduire que suivant les valeurs de ces paramètres, et des amplitudes des différentes harmoniques, les écarts entre les valeurs introduites initialement et celles calculées varient d'une manière très significative. Il est donc très difficile de déterminer des limites concrètes pour ce modèle en terme de désaccord paramétrique et d'écart de coefficient de diffusion atomique. Néanmoins ces valeurs limites ne peuvent être supérieures à celles trouvées pour le cas plus simple, celui du modèle avec une seule harmonique. Le résultat est montré sur la figure 3-12 pour la première vallée.

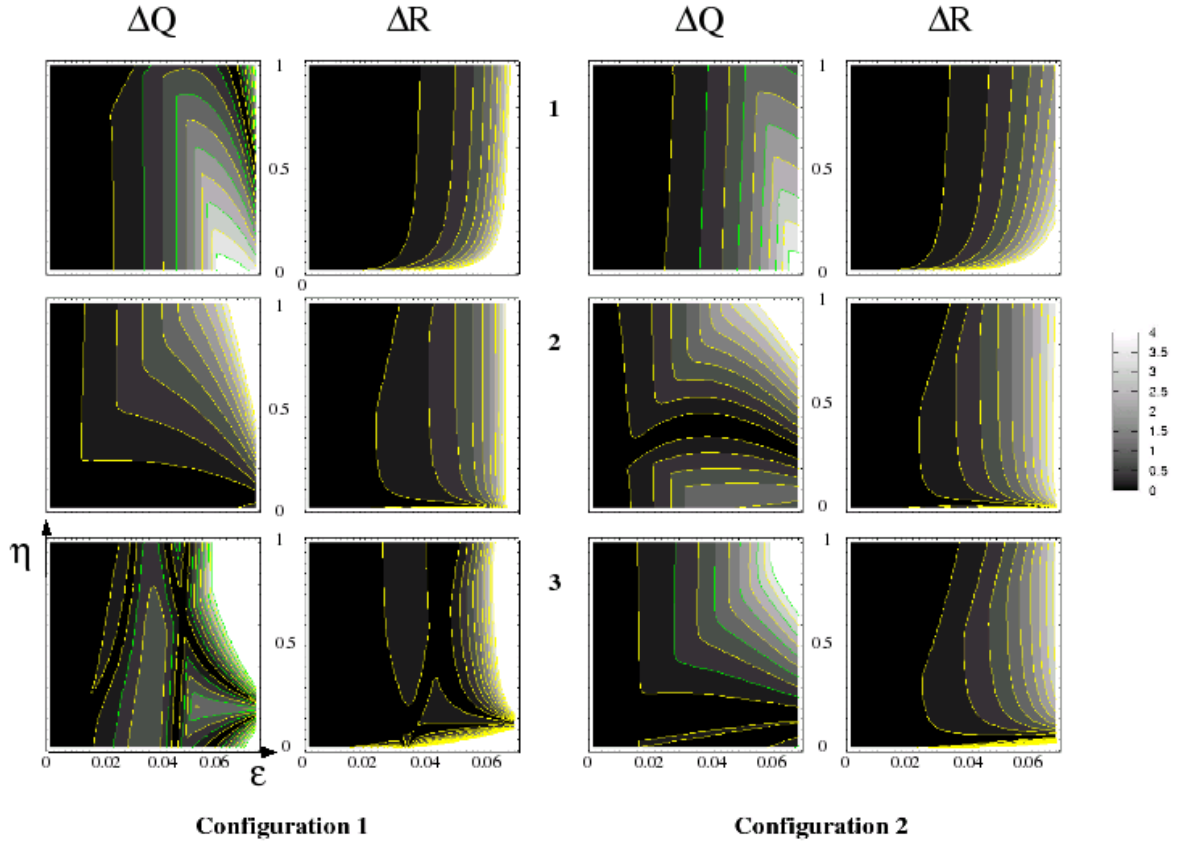


Fig 3-12: Évolution de l'écart des amplitudes de chaque harmonique pour les deux configurations en fonction des valeurs de ϵ en abscisse et de η en ordonnées, pour une bicouche de 40 plans, $f = 32.5$, $d = 1.543\text{\AA}$, à gauche ΔQ_i et ΔR_i pour la structure 1, et à droite ΔQ_i et ΔR_i pour la structure 2

Les valeurs de R_i et de Q_i introduites et celles obtenues avec cette approche sont présentées dans le tableau 3-1, avec un exemple sur chaque système Cu-Ni et Mo-V pour les deux configurations. On note que dans cet exemple, les valeurs initiales de Q_i et de R_i sont égales, alors que celles retrouvées par le calcul sont différentes. On obtient ainsi des profils de distances et de concentrations différents à partir d'un même profil initial pour chaque exemple.

		Configuration 1			Configuration 2		
Multicouche		$R_1=Q_1=0.82$	$R_2=Q_2=0.02$	$R_3=Q_3=0.16$	$R_1=Q_1=0.70$	$R_2=Q_2=0.25$	$R_3=Q_3=0.05$
Cu-Ni	Q_i	0.838	0.006	0.143	0.712	0.285	0.079
	R_i	0.864	0.059	0.174	0.727	0.247	0.045
Mo-V	Q_i	0.863	0.205	0.146	0.724	0.220	0.099
	R_i	0.865	0.292	0.136	0.728	0.315	0.096

Tableau 3-1: Présentation des valeurs de Q_i et de R_i obtenues sur les deux exemples pour des multicouches Cu/Ni et Mo/V

A partir des écarts entre les amplitudes introduites et celles retrouvées avec les relations (3.43) et (3.44), et de la superposition du profil initial de concentration et de distance avec les profils de distance et de concentration obtenus par l'approche avec trois harmoniques (figure 3-13), on trouve que celle-ci n'est pas exploitable sur le système Mo/V. Par contre pour Cu/Ni, nous avons trouvé une bonne concordance pour les deux exemples testés. On en déduit donc que dans un cas idéal, l'utilisation de cette approche pour le système Cu/Ni est possible.

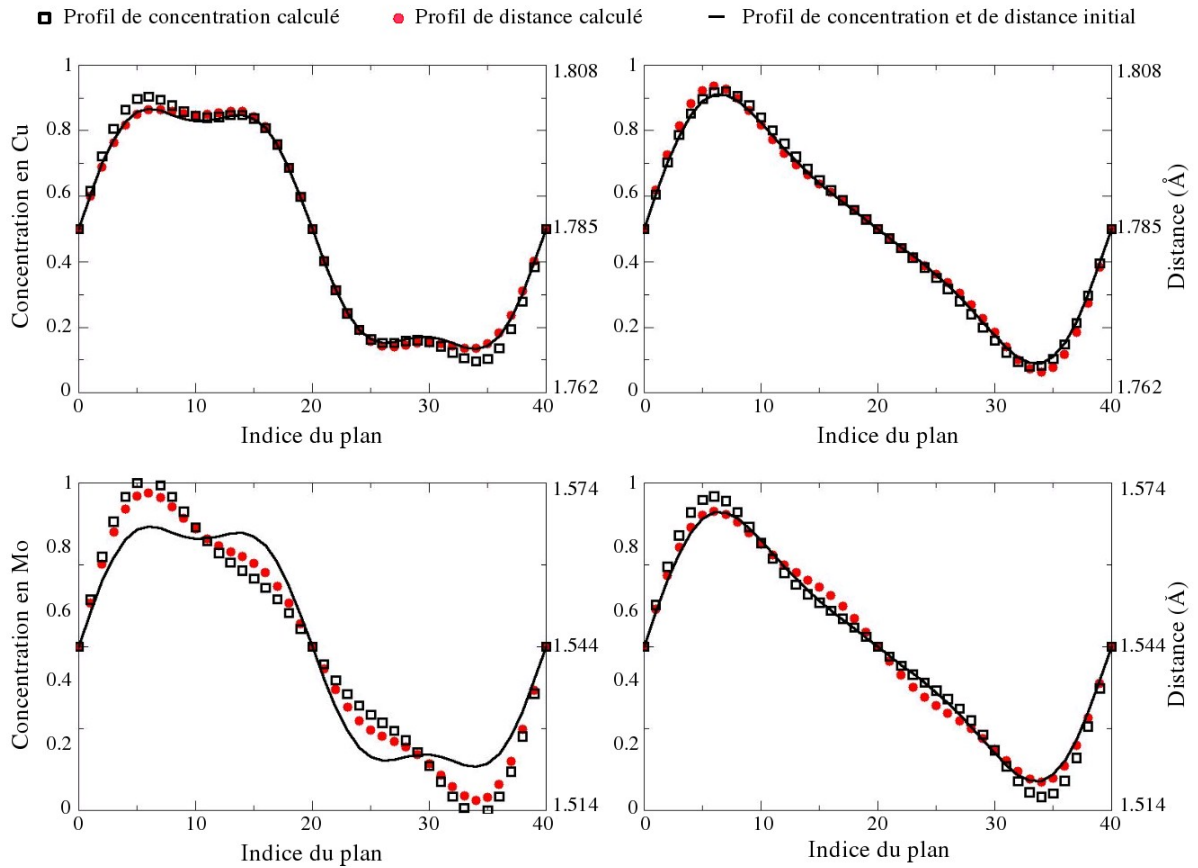


Fig 3-13: Comparaison entre les profils de concentration et de distance calculés avec le modèle avec plusieurs harmoniques et les profils initiaux pour les deux configurations sus-citées sur les systèmes suivants:
 en haut Cu/Ni ($f = 28.5$, $d = 1.785\text{\AA}$, $\eta=0.0175$, $\epsilon=0.0127$)
 en bas Mo/V ($f = 32.5$, $d = 1.543\text{\AA}$, $\eta=0.2923$, $\epsilon=0.0194$)

Dans cette partie, nous avons traité le cas de profils de concentrations et de distances définis par une somme de sinus ou de cosinus. Ceci limite l'approche à des profils présentant les mêmes épaisseurs (somme de sinus), ou les mêmes largeurs des interfaces (somme de cosinus). Un autre paramètre qui n'a pas été pris en compte dans cette approche est le désordre structural dû à la non reproductibilité parfaite des bicouches dans l'empilement de la multicouche. En effet, les calculs ont été faits pour des structures idéales. Dans ce qui suit, on verra comment décrire ce désordre structural, ainsi que ses effets sur les spectres de diffraction de rayons X. Ceci en utilisant des méthodes de simulation du spectre de diffraction afin de remonter aux profils de distance et de concentration, sans restrictions sur ces profils.

3. Détermination de la structure d'une multicouche par simulation de l'intensité diffractée

3.1. Prise en compte du désordre structural

Dans le cas des multicouches métalliques, l'obtention d'une structure idéale (parfaite) est très difficile, voire impossible dans certains cas, ceci est dû à des phénomènes tels que la rugosité des interfaces, la ségrégation, et la diffusion qui peuvent avoir lieu lors du dépôt. Si on veut décrire une multicouche d'une manière réaliste, on doit tenir compte de l'imperfection de la structure. La figure 3-14 présente une manière de décrire une multicouche qui n'est pas parfaite, elle montre que cette dernière est formée par un ensemble de multicouches, avec des fluctuations sur le nombre de plans pour chaque couche.

Afin de pouvoir simuler une telle structure, on introduit dans le calcul un désordre qui permet de modéliser l'écart par rapport à l'idéalité. Ce désordre peut être décrit par une distribution gaussienne autour d'une valeur moyenne du nombre de plans pour chaque couche. L'ampleur de ce désordre est reliée directement à la largeur de cette gaussienne.

N_{A1}	N_{A2}	N_{A3}	N_{A4}	N_{A5}	N_{A6}	N_{A7}	N_{A8}
N_{B1}	N_{B2}	N_{B3}	N_{B4}	N_{B5}	N_{B6}	N_{B7}	N_{B8}
N_{A9}	N_{A10}	N_{A11}	N_{A12}	N_{A13}	N_{A14}	N_{A15}	N_{A16}
N_{B9}	N_{B10}	N_{B11}	N_{B12}	N_{B13}	N_{B14}	N_{B15}	N_{B16}
N_{A17}	N_{A18}	N_{A19}	N_{A20}	N_{A21}	N_{A22}	N_{A23}	N_{A24}
N_{B17}	N_{B18}	N_{B19}	N_{B20}	N_{B21}	N_{B22}	N_{B23}	N_{B24}

Fig 3-14: Exemple d'une structure de multicouche imparfaite

Nous allons présenter dans ce qui suit, les moyens qui ont été développés pour simuler un spectre de diffraction de rayons X d'une multicouche non parfaite.

3.2. Simulations avec le programme SUPREX

Le programme SUPREX (SUPERlattice Refinement by X-ray diffraction) développé par Fullerton [Ful92], a été écrit pour calculer l'intensité diffractée par une multicouche analytiquement, avec une approche statistique du désordre. Le calcul se fait en théorie cinématique en introduisant des paramètres qui rendent compte de l'écart à la multicouche idéale. Les paramètres de simulation permettent de modéliser divers types de structures avec ou sans désordre structural.

L'approche analytique de SUPREX permet non seulement de simuler un spectre de diffraction pour une structure donnée d'une multicouche, mais grâce à un algorithme d'affinement, elle permet de converger vers le jeu de paramètres qui permet de reproduire au mieux le spectre expérimental. Ce programme permet aussi d'introduire des gradients de distances et de concentrations aux interfaces.

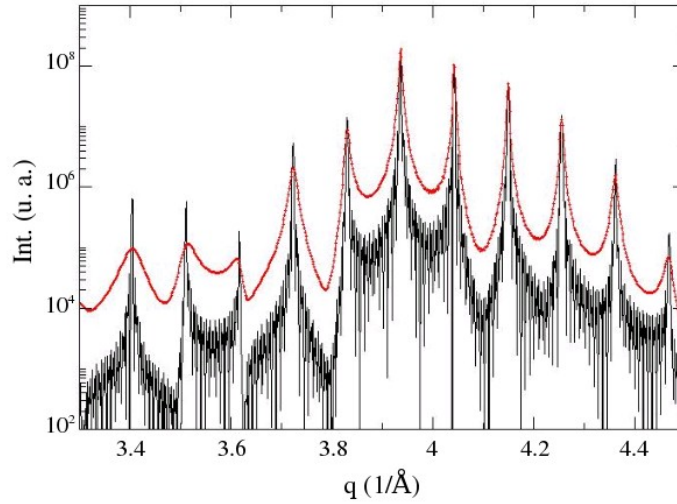


Fig 3-15: Spectre simulé avec SUPREX pour une multicouche composée de 25 bicouches avec $n_A=25$, $n_B=13$, $d_A=1.591\text{\AA}$, $d_B=1.481\text{\AA}$. (traits: sans désordre, points: avec des paramètres de désordre $\sigma_A=\sigma_B=1$)

On a utilisé la version 9.0 de SUPREX qui a été écrite en langage Fortran. On avait ainsi accès aux codes sources ce qui permettait d'adapter le fonctionnement du programme à notre étude. Le programme a pu être compilé sous environnement Linux sans sa partie graphique qui n'est pas compatible. Dans cette version, le désordre structural tient compte uniquement des fluctuations du nombre de plans de A et de B dans la bicouche. Les nombres de plans dans chaque couche ont des valeurs entières prises dans une distribution gaussienne centrée sur une valeur moyenne réelle. Les paramètres de désordre qu'on nommera σ_A et σ_B sont définis comme les écarts types des deux distributions gaussiennes. Par exemple, pour la couche A, la probabilité d'obtenir N_{Aj} plans (N_{Aj} étant entier) est donnée par [LOC89] [FUL92]:

$$P(N_{Aj}) = \frac{1}{K} \exp\left(-\frac{(N_{Aj} - N_A)^2}{2\sigma_A^2}\right) \quad (3.46)$$

Avec

N_A : le nombre de plans moyen dans A, ce nombre peut être réel.

K: la constante de normalisation défini comme

$$K = \sum_{j=0}^{\infty} P(N_{Aj}) \quad (3.47)$$

Les effets de ces paramètres sur le spectre sont la diminution des intensités et l'élargissement des pics, comme le montre la figure 3-15. Ces deux paramètres s'ajoutent à ceux décrits auparavant qui sont : n_A , d_A , n_B , d_B , et le nombre de bicouches pour bien décrire une multicouche.

Dans le cas où le nombre de plans qui forment la bicouche n'est pas entier, la validité de la relation (3.13) en l'occurrence $q = p 2\pi / \bar{d} + j 2\pi / \Lambda$ qui définit la période et la distance perpendiculaire moyenne à partir des positions des satellites, peut être vérifiée en utilisant SUPREX. Nous avons calculé les spectres de diffraction en introduisant du désordre structural de manière à avoir un nombre de plans moyen non entier. A partir des positions des satellites, nous avons obtenu les périodes et les distances moyennes en utilisant cette relation (3.13) et nous les avons comparé aux valeurs introduites. Nous avons construit une multicouche Mo/V avec les paramètres suivants: $d_{Mo} = 1.59\text{\AA}$, $d_V = 1.48\text{\AA}$, $N_V = 13$, $\sigma_{Mo} = \sigma_V = 1$, et fait varier la valeur du nombre de plans de Mo entre 25 et 26 comme il est montré sur le tableau 3-2.

N_{Mo}	N_{tot}	N_{tot} calculé	Λ introduit	Λ calculé	\bar{d} introduit	\bar{d} calculé
25	38	38.00	58.99	58.99	1.5524	1.5524
25.2	38.2	38.22	59.31	59.34	1.5526	1.5526
25.4	38.4	38.40	59.63	59.63	1.5528	1.5528
25.6	38.6	38.61	59.94	59.96	1.5530	1.5530
25.8	3.8	38.82	60.26	60.29	1.5531	1.5532
26	39	39.00	60.58	60.59	1.5533	1.5534

Tableau 3-2: Présentation des valeurs des nombres de plans, des distances moyennes et des périodes introduites dans le calcul du spectre et celles obtenues grâce au repérage des satellites pour une multicouche Mo/V ($d_{Mo} = 1.59\text{\AA}$, $d_V = 1.48\text{\AA}$, $N_V = 13$, $\sigma_{Mo} = \sigma_V = 1$)

Les valeurs trouvées à partir des spectres sont très proches de celles introduites initialement. Les écarts qui peuvent être remarqués sont très faibles. La taille finie de la multicouche affecte aussi le spectre de diffraction et peut déplacer légèrement les positions des satellites, car le produit entre le facteur de structure de la bicouche et la fonction de Laue n'admet pas nécessairement des maximums aux mêmes positions que les satellites de cette dernière fonction. A partir de ce résultat, on peut noter que la relation (3.13) reste valide pour le cas des multicouches dont les nombres de plans de ses constituants ne sont pas entiers.

3.2.1. Affinement de la structure avec SUPREX

La valeur de χ^2 définit l'écart entre le spectre expérimental et le spectre calculé. Une valeur minimale correspond au meilleur affinement de la structure, elle est définie ainsi :

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{(I_{cal}(i) - I_{exp}(i))}{(I_{exp}(i))^e} \right)^2 \quad (3.48)$$

Avec:

N : nombre de point sur le spectre

I_{cal} : intensité calculée

I_{exp} : intensité expérimentale

e : exposant permettant de donner plus ou moins de poids aux faibles intensités.

La détermination des gammes de valeurs des paramètres de la multicouche se fait avec l'algorithme de Levenberg-Marquard [BEV69], qui permet de minimiser la valeur du χ^2 . Le choix de la valeur de e dépend de l'importance qu'on veut donner aux satellites de faibles intensités dans l'affinement.

3.2.2. Modèles aux interfaces avec SUPREX

Le programme SUPREX présente deux modèles de gradient de distance au voisinage des interfaces. Le premier appelé par l'auteur « modèle élastique », où on a une variation de distance sur 3 plans au voisinage de l'interface. Le second modèle, appelé « modèle d'interdiffusion », propose une variation de distance corrélée à une variation de la concentration au voisinage de l'interface [SUPman].

- **Modèle "élastique" de SUPREX**

Ce modèle, propose une évolution de la distance entre plans d'une manière exponentielle, cette évolution se fait sur les 3 plans voisins de l'interface de chaque coté d'une couche.

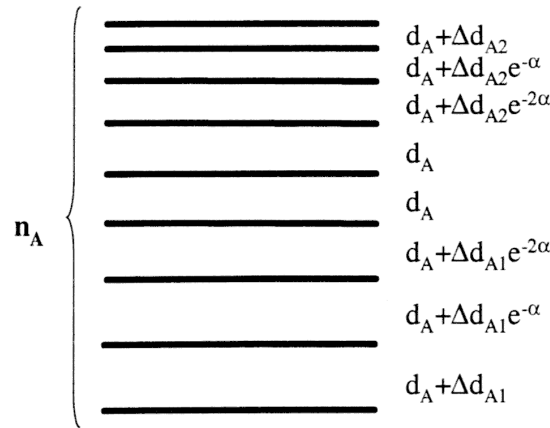


Fig 3-16: Distribution des distances entre plans de l'élément A dans le modèle élastique de SUPREX [SUPman]

Comme montré dans la figure 3-16, le gradient de distance est défini de la manière suivante:

$$d_j = d_{A(B)} + \Delta d_{A(B)1(2)} \exp(-(j-1)\alpha_{A(B)}) \quad (3.49)$$

Avec:

j : indice du plan en partant de l'interface.

$\Delta d_{A(B)1(2)}$: amplitude de la déformation au niveau des interfaces de l'élément A(B), du côté 1(2) de la couche.

$\alpha_{A(B)}$: raideur de l'interface de la couche de l'élément A(B).

Ce modèle permet de décrire une variation de distance au voisinage de l'interface sans variation de la composition. Si on veut avoir un gradient de concentration, SUPREX propose un second modèle appelé modèle "interdiffusion".

● Modèle "interdiffusion" de SUPREX

Ce modèle permet d'introduire une variation linéaire de la concentration aux interfaces entre les deux éléments A et B. Cette variation de concentration est reliée à la distance par une loi de mélange. Donc, pour un plan d'indice j , on a:

$$d_j = d_A c_j^A + d_B (1 - c_j^A) \quad (3.50)$$

Avec:

d_j : distance entre le plan j et le plan $j+1$

d_A : distance entre les plans de l'élément A.

d_B : distance entre les plans de l'élément B.

c_j^A : concentration en A dans le plan j .

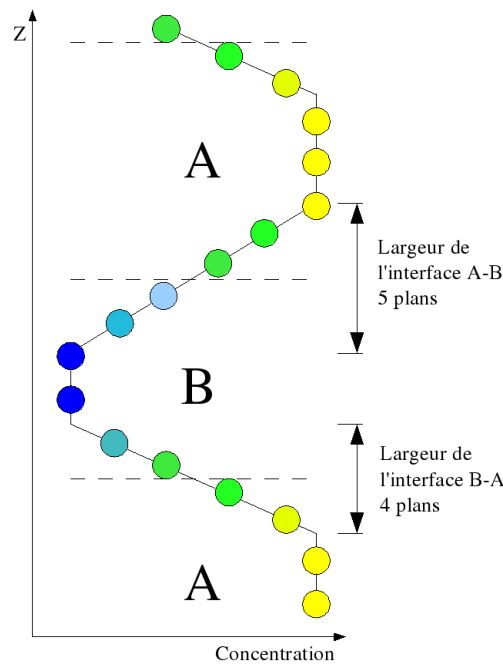


Fig 3-17: Exemple de distribution de la concentration aux interfaces A-B et B-A avec le modèle interdiffusion de SUPREX [SUPman]

La figure 3-17 montre un profil de concentration et de distance pour deux valeurs de largeur de l'interface, on note à travers cet exemple que dans SUPREX, la séparation entre la couche A et la couche B se fait toujours entre deux plans, quelque soit la valeur de la largeur de l'interface.

3.2.3. Limites du logiciel SUPREX

Bien qu'il propose des modèles de structures avec des gradients de distance et de concentration aux interfaces, le programme SUPREX présente des limites qui sont dues au nombre de configurations qui peuvent être étudiées. Avec son modèle élastique, SUPREX donne la possibilité d'avoir un gradient de distance sur les trois plans adjacents à l'interface pour chaque couche, ce qui permet d'avoir un gradient total qui peut s'étaler sur six plans au maximum. La limite du modèle interdiffusion de ce logiciel est qu'il ne propose que la possibilité d'avoir un gradient de concentration linéaire, ce qui est insuffisant pour l'étude de l'interdiffusion sur des multicouches comme celles dont on dispose. Dans ce travail de thèse nous avons utilisé le logiciel SUPREX pour déterminer la structure des multicouches avant recuit.

Pour suivre l'évolution de l'interdiffusion dans une multicouche durant un recuit, nous avons besoin d'un logiciel qui puisse calculer n'importe quelle structure. Sachant que les formes des profils de concentration et de distance sont inconnues, on a écrit un programme qui puisse calculer un spectre de diffraction pour n'importe quelle structure combiné à un calcul de cinétique de diffusion [BEN07]. Les détails du fonctionnement de ce programme seront présentés dans le chapitre suivant.

4. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les méthodes développées pour remonter à la structure d'une multicouche à partir d'un spectre de diffraction de rayons X. Nous avons commencé par expliquer la manière dont se fait le calcul de l'intensité diffractée pour le cas d'une multicouche idéale. Puis, nous avons détaillé les méthodes directes de détermination de la structure à partir des valeurs des intensités des satellites, en commençant par l'approche historique de Guinier pour un profil de concentration et de distance sinusoïdal. Nous avons ensuite présenté le cas plus général qui définit un profil quelconque comme la somme de sinusoïdes. Ces approches directes restent limitées par le fait qu'elles ne sont applicables que pour des bicouches qui ne dépassent pas une certaine taille, un désaccord paramétrique limité entre les deux couches et qu'elles ne tiennent pas compte du désordre structural dans la multicouche. Enfin, nous avons présenté le logiciel SUPREX qui permet de simuler la structure, pour reproduire un spectre expérimental, en tenant compte du désordre structural qui existe dans ce type de multicouches. Néanmoins ce logiciel reste limité par le nombre de configurations possibles aux interfaces, qui est lié aux modèles proposés par ce programme (La largeur des interfaces n'excède pas 6 plans pour le modèle "élastique" et un gradient de concentration linéaire pour le modèle "interdiffusion"). Dans le cas des interfaces abruptes, SUPREX est un bon outil pour déterminer la structure des multicouches avant recuit. En revanche il fallait développer un nouvel outil pour suivre l'évolution de la structure lors du recuit.

Bibliographie

- [BEN07]: M-C. Benoudia, J-M. Roussel, S. Labat, O. Thomas, D. L. Beke, G. Langer, M. Kis-Varga, *Diffusion and Defect Data*, 264, 13 (2007)
- [BEV69]: P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill (1969)
- [FLE80]: R. M. Fleming, D. B. McWhan, A. C. Gossard, W. Weigmann, et R. A. Logan, *J. Appl. Phys.*, 51(1), 357 (1980)
- [FUL92]: E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, et Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B*, 45, 9292 (1992)
- [GUI63]: A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, traduit par P. Lorrain et D. Sainte-Marie Lorrain, Freeman and Co., (1963)
- [LOC89]: J.-P. Locquet, D. Neerinck, L. Stockman, Y. Bruynseraede, I. K. Schuller, *Phys. Rev. B*, 39(18), 13338 (1989)
- [PIE90]: M. Piecuch et L. Nevot, X-ray and neutron characterization of multilayer systems, *Materials Science Forum*, 59&60, 93 (1990)
- [SUPman]: E. E. Fullerton, SUPREX user's manual

CHAPITRE IV

Évolution de la structure d'une multicouche lors d'un recuit isotherme

Nous avons vu dans le chapitre précédent comment déterminer la structure d'une multicouche à partir du spectre expérimental de diffraction des rayons X avant recuit en tenant compte du désordre structural avec le logiciel SUPREX. Dans ce qui suit, nous allons présenter les approches développées afin de suivre l'évolution de la structure lors d'un recuit. Nous commencerons par présenter celle qui relie l'évolution des intensités des satellites au coefficient de diffusion lorsque celui-ci ne dépend pas de la concentration. Nous présenterons ensuite l'approche que nous avons adoptée pour le calcul de l'intensité diffractée d'un profil de concentration instantané issu de la cinétique d'interdiffusion décrite par le modèle en champ moyen cinétique où le coefficient de diffusion peut dépendre de la concentration [BEN07]. Nous terminerons ce chapitre en examinant les effets attendus sur l'évolution des intensités des pics de diffraction, lorsque une forte asymétrie de diffusion contrôle la cinétique d'interdiffusion.

1. Évolution temporelle des intensités des satellites lors d'un recuit isotherme: solution analytique sans asymétrie de diffusion

Dans le cas où le coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration, nous allons montrer comment le relier de manière analytique à l'évolution des intensités des pics de diffraction. Rappelons pour cela la solution temporelle du profil de concentration montrée dans le premier chapitre pour le cas d'une multicouche $A_{c_0}B_{(1-c_0)}/B$ (chapitre I § 1.2):

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = \frac{h}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi h}{l}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \quad (4.1)$$

avec,

c_0 : concentration de l'élément A à $x=0$.

h : la moitié de l'épaisseur de la couche A.

$l = \Lambda/2$, la moitié de la période de la bicouche.

D : coefficient de diffusion.

t : variable de temps.

x : variable de position.

Sur un réseau discret, on pose $x=jd$, avec j l'indice du plan et d la distance moyenne entre plans. En remplaçant l par $\Lambda/2$, la concentration par plan s'écrit de la manière suivante:

$$c(j, t) = \frac{2h c_0}{\Lambda} + \frac{2c_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n2\pi h}{\Lambda}\right) \exp\left(-\frac{n^2 4\pi^2 D t}{\Lambda^2}\right) \cos\left(\frac{n2\pi jd}{\Lambda}\right) \quad (4.2)$$

En définissant f le facteur de diffusion atomique moyen de la bicouche A/B, et η donné comme suit:

$$f = \frac{f_A + f_B}{2} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{f_A - f_B}{f_A + f_B}$$

L'expression du facteur de diffusion atomique par plan peut s'écrire de la manière suivante:

$$f(j, t) = f \left[1 + \eta \frac{2hc_0}{\Lambda} + \eta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} \sin\left(\frac{n2\pi h}{\Lambda}\right) \exp\left(-\frac{n^2 4\pi^2 Dt}{\Lambda^2}\right) \cos\left(\frac{n2\pi jd}{\Lambda}\right) \right] \quad (4.3)$$

On obtient ainsi une écriture du type:

$$f_j = f \left(a + \eta \sum_{n=1}^{\infty} R_n \cos\left(\frac{n2\pi jd}{\Lambda}\right) \right) \quad (4.4)$$

où,

$$a = 1 + \eta \frac{2hc_0}{\Lambda} \quad \text{et} \quad R_n = \frac{2c_0}{n\pi} \sin\left(\frac{n2\pi h}{\Lambda}\right) \exp\left(-\frac{n^2 4\pi^2 Dt}{\Lambda^2}\right) \quad (4.5)$$

En se basant sur l'approche de Guinier sur plusieurs harmoniques exposée dans le chapitre précédent (§2.2), l'intensité des satellites d'indice $\pm n$ au premier ordre de diffraction prend la forme:

$$I_{\pm n} \approx \left(\frac{Q_n \Lambda f \varepsilon q_{\pm n}}{4\pi nd} \pm \frac{R_n f \eta}{2d} \right)^2 \quad (4.6)$$

Dans le cas où il n'y a pas de déformation, la valeur de ε est nulle, et en remplaçant chaque paramètre par sa valeur, on obtient l'évolution des satellites $\pm n$ en fonction du temps lors d'un recuit:

$$I_{\pm n}(t) = \left(\frac{\eta f c_0}{d \pi n} \right)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi nh}{\Lambda}\right) \exp\left(-\frac{8\pi^2 n^2 Dt}{\Lambda^2}\right) \quad (4.7)$$

Les intensités à $t=0$ étant

$$I_{\pm n}(0) = \left(\frac{\eta f c_0}{d \pi n} \right)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi nh}{\Lambda}\right) \quad (4.8)$$

le rapport $I_{\pm n}(t)/I_{\pm n}(0)$ s'écrit donc:

$$\frac{I_{\pm n}(t)}{I_{\pm n}(0)} = \exp\left(-\frac{8n^2 \pi^2 Dt}{\Lambda^2}\right) \quad (4.9)$$

On trouve ainsi une évolution linéaire entre le temps et le logarithme de l'intensité normalisée. Elle s'écrit en fonction du coefficient de diffusion comme suit :

$$\ln \frac{I_{\pm n}(t)}{I_{\pm n}(0)} = -\frac{8n^2 \pi^2 Dt}{\Lambda^2} \quad (4.10)$$

Pour les premiers satellites $n=1$, on retrouve le résultat montré par Tsakalakos [TSA84]:

$$\ln \frac{I_{\pm 1}(t)}{I_{\pm 1}(0)} = -\frac{8\pi^2 D t}{\Lambda^2} \quad (4.11)$$

Ce résultat permet de retrouver expérimentalement la valeur du coefficient de diffusion dans le cas où on a une évolution linéaire du rapport $\ln(I_{\pm 1}(t)/I_{\pm 1}(0))$ en fonction du temps. Il est utile de rappeler que ce résultat est basé sur le fait que dans la multicouche les distances entre les plans sont toutes les mêmes, et que le coefficient de diffusion est constant et ne dépend pas de la concentration.

Dans la partie suivante, nous présentons le calcul de l'évolution des intensités des satellites lorsque le processus d'interdiffusion est décrit par le modèle en champ moyen cinétique présenté dans le premier chapitre. Nous utiliserons cette approche pour déterminer les effets des différents paramètres tels que la déformation et la présence d'asymétrie de diffusion sur la linéarité de l'évolution de $\ln(I_{\pm 1}(t)/I_{\pm 1}(0))$ avec le temps.

2. Évolution temporelle des intensités des satellites lors d'un recuit isotherme: solution numérique avec asymétrie de diffusion

Nous avons développé un programme en langage Fortran qui permet à la fois le calcul du spectre de diffraction, et celui de l'évolution de la structure lors du recuit, en tenant compte des propriétés élastiques des éléments qui constituent la multicouche et du désordre structural.

Le principe de ce programme est de déterminer l'évolution d'une structure lors d'un recuit avec le modèle de diffusion de Martin, et de calculer à chaque instant de la cinétique le spectre de diffraction correspondant, en introduisant un désordre structural comparable à celui du programme SUPREX.

Nous rappelons brièvement ci-dessous le modèle atomistique décrivant la cinétique d'interdiffusion (*cf* chapitre I). Puis, des détails sont donnés sur le modèle élastique permettant de relier les concentrations aux distances entre plans. Enfin, le calcul du spectre de diffraction et le fonctionnement global du programme sont décrits.

2.1. Modèle d'interdiffusion du programme

Pour modéliser la cinétique d'interdiffusion, le modèle de Martin [MAR90] [ERD02] [ERD04] décrit dans le chapitre I (§3.1 et 3.2) est utilisé. La diffusion résulte d'un mécanisme d'échange effectif entre atomes avec un seul coefficient d'interdiffusion D . Ce coefficient s'écrit dans la solution solide $A_c B_{c-1}$ comme suit:

$$D(c) = D(0) \exp(-mc) \quad (4.12)$$

Avec m , le paramètre d'asymétrie du coefficient d'interdiffusion, qui est lié à la différence entre les énergies d'interactions de paires V_{AA} et V_{BB} :

$$m = \frac{Z(V_{AA} - V_{BB})}{kT} \quad (4.13)$$

avec,

Z: la coordinance

k: constante de Boltzmann.

T: température en Kelvin.

Le second paramètre de ce modèle est l'énergie d'ordre $V = V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}$. Son signe donne la tendance à l'ordre ou à la séparation de phase de l'alliage. Pour des alliages formant des solutions solides, ce qui est le cas des deux systèmes étudiés, ce paramètre est nul. En réalité, le système Cu-Ni présente une faible tendance à la séparation de phase qui n'est pas prise en compte ici (chapitre II § 1.1.2). Nous avons effectué des simulations dans l'approximation de champ moyen à une dimension, qui suppose que la concentration par plan est homogène.

L'évolution du profil de concentration est calculée à partir de l'expression de la dérivée temporelle de la concentration par plan i :

$$\frac{dc_i}{dt} = z_v [c_i(1-c_{i-1})\Gamma_{i,i-1} - (1-c_i)c_{i-1}\Gamma_{i-1,i} + c_i(1-c_{i+1})\Gamma_{i,i+1} - (1-c_i)c_{i+1}\Gamma_{i+1,i}] \quad (4.14)$$

où,

$$\Gamma_{i,i+1} = v \exp\left(\frac{-E_{i,i+1}}{k_B T}\right) \quad (4.15)$$

est la fréquence d'échange d'un atome A dans le plan i avec un atome B dans le plan $i+1$, avec, v : la fréquence d'attaque, et $E_{i,i+1}$ et $E_{i+1,i}$ les barrières d'activation de diffusion qui s'écrivent:

$$E_{i,i+1} = \hat{E}^0 - \alpha_i + \varepsilon_i \quad \text{et} \quad E_{i+1,i} = \hat{E}^0 - \alpha_i - \varepsilon_i \quad (4.16)$$

où \hat{E}^0 est une contribution énergétique qui ne dépend pas de la configuration chimique. Les expressions de α_i et ε_i sont données comme suit:

$$\alpha_i = [z_v(c_{i-1} + c_{i+1} + c_i + c_{i+2}) + z_l(c_i + c_{i+1})] \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2} \quad (4.17)$$

$$\varepsilon_i = [z_v(c_{i-1} + c_{i+1} - c_i - c_{i+2}) + z_l(c_i - c_{i+1})] V \quad (4.18)$$

En pratique, l'évolution du profil de concentration est obtenu pour un pas en temps dt donné

$$dt = 0.1 * t_0 \quad (4.19)$$

où, t_0 est la constante de temps reliée au coefficient de diffusion pour une concentration nulle $D(0)$:

$$t_0 = \frac{d^2}{z_v D(0)} \quad (4.20)$$

d : étant la distance entre plans et z_v le nombre de proches voisins dans un plan voisin.

2.1.1. Évolution du profil de concentration

Pour nous rendre compte des effets de l'asymétrie de diffusion sur l'évolution du profil de concentration et des intensités des satellites, nous avons choisi une multicouche Mo/V composée de 25 bicouches. Chaque bicouche est construite avec 25 plans de molybdène et 15 plans de vanadium avec des interfaces abruptes. Cette composition est proche de celles obtenue expérimentalement sur un des échantillons.

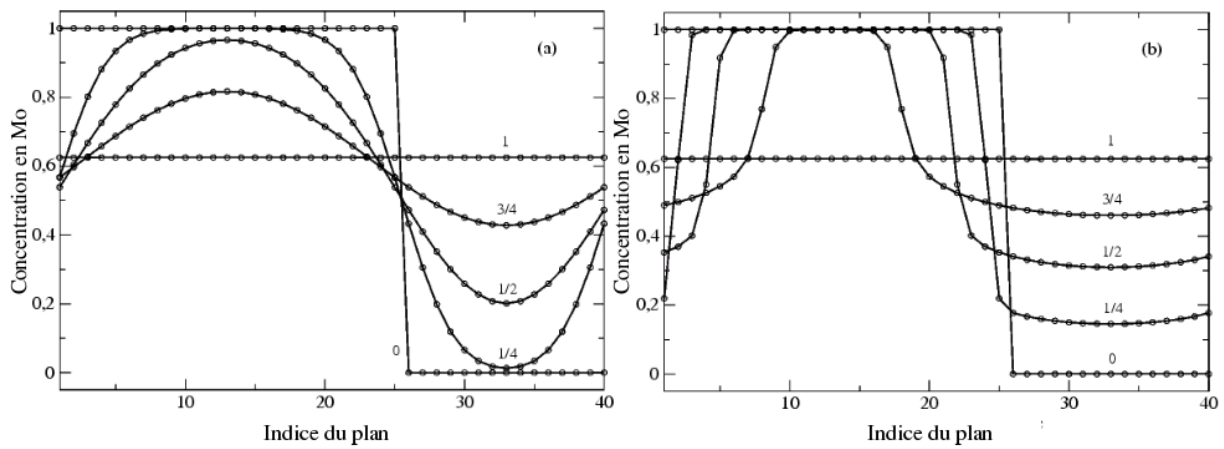


Fig 4-1: Évolutions des profils de concentration pour $m=0$ (à gauche) et $m=10.7$ (à droite) en fonction du taux de mélange. Multicouche Mo/V (25/15)

La figure 4-1 montre l'évolution du profil de concentration pour les deux cas: Sans asymétrie de diffusion où on a le même coefficient de diffusion pour tous les plans de la bicouche indépendamment de la concentration, et avec une asymétrie de diffusion où l'interdiffusion est beaucoup plus grande dans les régions riches en vanadium que dans celles riches en molybdène, avec un paramètre d'asymétrie $m=10.7$. Ces profils sont montrés en fonction du taux de mélange, qui est défini comme:

$$\text{taux de mélange} = \frac{\sum_{i=1}^n |c_i(t) - c_i(0)|}{\sum_{i=1}^n c_i(0)} \quad (4.21)$$

Ce taux de mélange permet aussi de pouvoir comparer les deux types d'évolutions, étant donné que dans le cas où il y a présence d'asymétrie de diffusion la cinétique est beaucoup plus lente.

Ces profils de concentration montrent à quel point les évolutions des structures sont différentes. Dans le cas Fickien (sans asymétrie de diffusion) l'évolution du profil de

concentration se fait suivant les lois de Fick avec un étalement des interfaces de manière symétrique. Par contre, la présence d'une asymétrie de diffusion donne une évolution dite "plan par plan" où l'on observe une dissolution des couches de molybdène dans la zone riche en vanadium, ce qui s'accompagne d'un déplacement des interfaces vers la zone riche en Mo.

2.2. Modèle élastique du programme

Le modèle élastique utilisé dans ce programme prend en considération le fait que les multicouches restent cohérentes au cours des recuits, c'est à dire qu'il n'y a pas de variation de la distance dans la direction parallèle aux interfaces dans l'empilement. D'autre part, la surface étant libre, le profil de concentration unidirectionnel, les contraintes sont nulles suivant l'axe Z. La contrainte est donc biaxiale et isotrope dans le plan de la multicouche, on dispose ainsi d'une relation simple entre la déformation parallèle et perpendiculaire aux interfaces montrée dans le premier chapitre (§4.3). Pour l'orientation <100> qui correspond à nos échantillons, on a:

$$d_{\perp} - d_0 = -\zeta (d_{\parallel} - d_0) \quad \text{avec} \quad \zeta = 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \quad (4.22)$$

où,

d_{\perp} : distance interplan dans la direction perpendiculaire à la surface.

d_{\parallel} : distance interplan dans la direction parallèle à la surface.

d_0 : distance interplan libre de contraintes.

ζ : module de Poisson biaxial.

On doit ainsi introduire un paramètre expérimental qui est la distance dans la direction parallèle aux interfaces, pour déduire les distances entre plans dans le sens perpendiculaire. Des travaux ont montré que les constantes élastiques ne sont pas influencées par la dimension réduite des couches pour le cas du système Cu-Ni [DAV91] et pour Mo-V [PAP97], ce qui permet d'utiliser celles des éléments massifs. Les constantes élastiques C_{nm} sont calculées pour chaque plan j de la manière suivante:

$$C_{nmj} = C_{nm}^A c_j + C_{nm}^B (1 - c_j) \quad (4.23)$$

avec,

C_{nmj} : C_{nm} du plan j , $C_{nm}^{A(B)}$: C_{nm} de l'élément A(B) et c_j : concentration en A du plan j

Chaque plan est ainsi défini par des constantes élastiques qui lui sont propres. Sachant que la distance entre deux plans dépend de leurs constantes élastiques, on définit d_j comme la distance entre le plan j et le plan $j+1$, cette valeur est ainsi obtenue avec la relation:

$$d_j = -\frac{\zeta_j + \zeta_{j+1}}{2} (d_{\parallel} - d_0(c')) + d_0(c') \quad (4.24)$$

ζ_j étant le module de Poisson biaxial correspondant au plan j donné comme suit:

$$\zeta_j = 2 \frac{C_{12j}}{C_{11j}} \quad (4.25)$$

La concentration c' est définie comme la moyenne entre la concentration du plan j et celle du plan $j+1$

$$c' = \frac{c_j + c_{j+1}}{2} \quad (4.26)$$

et $d_0(c')$ la distance libre de contrainte correspondante:

$$d_0(c') = c'_A d_0^A + (1 - c'_A) d_0^B \quad (4.27)$$

avec $d_0^{A(B)}$ la distance libre de contrainte pour les éléments A et B purs.

2.2.1. Évolution de la distance moyenne entre plans lors du recuit

Nous montrerons dans le chapitre V que lors de l'interdiffusion, on observe expérimentalement un déplacement angulaire des spectres de diffraction vers les petits angles pour les multicouches Mo/V, ce qui correspond à une augmentation de la distance perpendiculaire moyenne \bar{d} de la multicouche lors de l'interdiffusion. Ce comportement peut s'interpréter en combinant les modèles d'interdiffusion (Eq. (4.14)) et élastique (Eq. (4.24)) mentionnés plus haut et en imposant la valeur expérimentale de la distance parallèle dans le calcul ($d_{\parallel} = 1,548 \text{ \AA}$). L'expérience montre aussi que cette distance d_{\parallel} varie peu lors du recuit, il donc facile d'extraire l'évolution de \bar{d} pour les deux cinétiques montrées dans la figure 4-1.

L'évolution du paramètre \bar{d} est montrée sur la figure 4-2. On observe une augmentation de cette distance lors du recuit dans les deux cas. Les points de départ et d'arrivée des deux courbes sont les mêmes. Ceci s'explique par le fait que c'est la même structure initiale pour les deux multicouches, et qu'à la fin de la cinétique on arrive au mélange total avec une solution solide $\text{Mo}_{25}\text{V}_{15}$ qui est la même pour les deux cas. L'écart entre les deux évolutions étant faible, une distinction entre les deux cinétiques à partir de la mesure de cette grandeur paraît difficile.

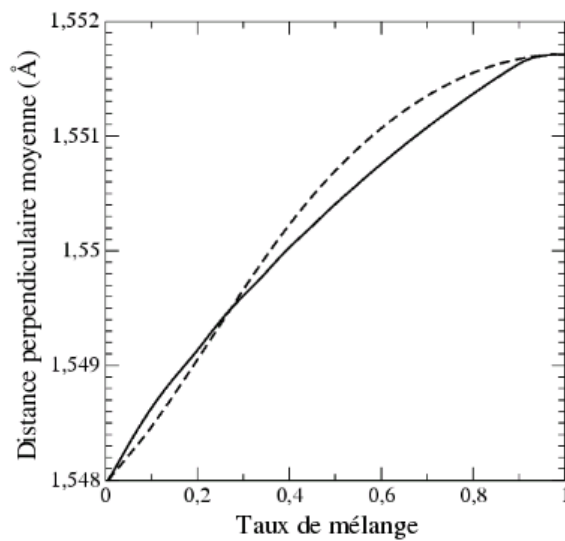


Fig 4-2: Évolution de la distance perpendiculaire moyenne calculée pour les deux types de cinétiques. Sans asymétrie de diffusion (ligne pleine), avec asymétrie (ligne discontinue) Mo/V (25/15)

Afin d'expliquer cette augmentation de la distance moyenne dans la direction perpendiculaire aux interfaces, nous avons comparé les périodes d'une multicouche en début et en fin de cinétique. A l'état initial, la période $\Lambda_{initial}$ s'écrit:

$$\Lambda_{initial} = n_A d_{\perp}^A + n_B d_{\perp}^B \quad (4.28)$$

Grâce au modèle élastique du programme, cette relation devient

$$\Lambda_{initial} = n_A \left(d_0^A - 2 \frac{C_{12}^A}{C_{11}^A} (d_{\parallel} - d_0^A) \right) + n_B \left(d_0^B - 2 \frac{C_{12}^B}{C_{11}^B} (d_{\parallel} - d_0^B) \right) \quad (4.29)$$

n_A et n_B étant les nombres de plans de A et B. En fin de cinétique, la période de la multicouche devient:

$$\Lambda_{final} = (n_A + n_B) d_{mélange} \quad (4.30)$$

avec $d_{mélange}$ la distance entre plans dans la direction perpendiculaire pour le mélange total. En considérant que les constantes élastiques et les distances $d_0^{A(B)}$ varient linéairement avec la concentration, on a $d_{mélange}$:

$$d_{mélange} = \frac{n_A}{n_A + n_B} C_{11}^A + \frac{n_B}{n_A + n_B} C_{11}^B - 2 \frac{n_A C_{12}^A + n_B C_{12}^B}{n_A C_{11}^A + n_B C_{11}^B} ((n_A + n_B) d_{\parallel} - n_A d_0^A - n_B d_0^B) \quad (4.31)$$

L'écart entre la période finale et initiale est donné par:

$$\begin{aligned} \Lambda_{final} - \Lambda_{initial} = & -2 \frac{n_A C_{12}^A + n_B C_{12}^B}{n_A C_{11}^A + n_B C_{11}^B} ((n_A + n_B) d_{\parallel} - n_A d_0^A - n_B d_0^B) \\ & + 2 n_A \frac{C_{12}^A}{C_{11}^A} (d_{\parallel} - d_0^A) + 2 n_B \frac{C_{12}^B}{C_{11}^B} (d_{\parallel} - d_0^B) \end{aligned} \quad (4.32)$$

Cette expression devient:

$$\begin{aligned} \Lambda_{final} - \Lambda_{initial} = & 2 d_{\parallel} \left(n_A \frac{C_{12}^A}{C_{11}^A} + n_B \frac{C_{12}^B}{C_{11}^B} + (n_A + n_B) \frac{n_A C_{12}^A + n_B C_{12}^B}{n_A C_{11}^A + n_B C_{11}^B} \right) \\ & + 2 d_0^A n_A \left(\frac{n_A C_{12}^A + n_B C_{12}^B}{n_A C_{11}^A + n_B C_{11}^B} - \frac{C_{12}^A}{C_{11}^A} \right) + 2 d_0^B n_B \left(\frac{n_A C_{12}^A + n_B C_{12}^B}{n_A C_{11}^A + n_B C_{11}^B} - \frac{C_{12}^B}{C_{11}^B} \right) \end{aligned} \quad (4.33)$$

Pour que cet écart soit positif, la distance dans la direction parallèle aux interfaces doit satisfaire à l'inégalité:

$$d_{//} > \frac{d_0^A n_A \left(\frac{C_{12}^A}{C_{11}^A} - \frac{n_A C_{12}^A + n_B C_{12}^B}{n_A C_{11}^A + n_B C_{11}^B} \right) + d_0^B n_B \left(\frac{C_{12}^B}{C_{11}^B} - \frac{n_A C_{12}^A + n_B C_{12}^B}{n_A C_{11}^A + n_B C_{11}^B} \right)}{\left(n_A \frac{C_{12}^A}{C_{11}^A} + n_B \frac{C_{12}^B}{C_{11}^B} + (n_A + n_B) \frac{n_A C_{12}^A + n_B C_{12}^B}{n_A C_{11}^A + n_B C_{11}^B} \right)} \quad (4.34)$$

Si pour simplifier, on considère une bicouche symétrique $n_A = n_B$, on trouve:

$$d_{//} > \frac{d_0^A \left(\frac{C_{12}^A}{C_{11}^A} - \frac{C_{12}^A + C_{12}^B}{C_{11}^A + C_{11}^B} \right) + d_0^B \left(\frac{C_{12}^B}{C_{11}^B} - \frac{C_{12}^A + C_{12}^B}{C_{11}^A + C_{11}^B} \right)}{\left(\frac{C_{12}^A}{C_{11}^A} + \frac{C_{12}^B}{C_{11}^B} + 2 \frac{C_{12}^A + C_{12}^B}{C_{11}^A + C_{11}^B} \right)} \quad (4.35)$$

Dans le cas de Mo/V, cette condition devient $d_{//} > 0.04 \text{Å}$, ce qui est bien inférieur à la distance entre plans du vanadium, l'élément ayant la maille la plus petite. Pour le système Cu/Ni, on trouve que cette condition est $d_{//} > 0.02 \text{Å}$ ce qui est nettement inférieur à la valeur de la distance interplan du nickel qui a la maille la plus petite dans ce système. A partir de cet exemple, on peut noter que pour une multicouche composée d'un même nombre de plans dans chaque couche, on a une tendance à l'augmentation de la distance moyenne perpendiculaire lors du recuit pour les deux cas Cu/Ni et Mo/V.

2.3. Calcul du spectre de diffraction avec le programme

2.3.1. Principe général

Ce programme combine les deux modèles sus-cités au calcul de l'intensité diffractée. Lorsqu'on dispose du profil de concentration initial et de la distance parallèle, le modèle élastique donne le profil des distances perpendiculaires entre plans. Ayant la distribution de concentrations et de distances, le programme calcule le spectre correspondant à cette structure. Le modèle d'interdiffusion permet d'obtenir le profil de concentration à chaque instant de la cinétique, à partir duquel on calcule le spectre de diffraction. L'intensité diffractée est obtenue en théorie cinématique avec la relation (3.2) montrée dans le chapitre précédent:

$$I(q) = \left| \sum_{j=0}^{n-1} f_j e^{(iqr_j)} \right|^2 \quad (4.36)$$

L'introduction du désordre structural se fait d'une manière analogue à celle décrite dans le logiciel SUPREX, par contre elle se fait de façon discrète contrairement au calcul analytique effectué dans SUPREX. Deux tirages aléatoires sont effectués pour obtenir des nombres de plans entiers $n_A(i)$ et $n_B(i)$ distribués de manière gaussienne autour des valeurs moyennes n_A et n_B introduite initialement dans le programme, avec les écarts types donnés par les paramètres de désordre σ_A et σ_B pour chaque élément. En effectuant un nombre de tirages aléatoires suffisant pour avoir un échantillonnage représentatif, on obtient plusieurs

multicouches différentes composées de bicouches qui ne sont pas identiques, avec une structure moyenne qui correspond aux valeurs introduites de n_A et n_B . Le calcul de l'intensité diffractée s'effectue sur chaque multicouche. La moyenne de toutes ces intensités donne le spectre de diffraction qui correspond à la structure moyenne avec les paramètres de désordre σ_A et σ_B .

2.3.2. Prise en compte du désordre structural

Pour illustrer la prise en compte du désordre structural, la figure 4-3 montre un exemple de distribution gaussienne des nombres de plans en éléments A tirés aléatoirement autour de la valeur moyenne de 23.5, pour un écart type $\sigma=1$, obtenu avec 10000 tirages aléatoires. Pour un tel désordre, la multicouche est composée de couches en élément A de tailles comprises entre 21 et 26 plans, avec une contribution plus importante des couches dont les nombres de plans sont les plus proches de la valeur moyenne introduite. Pour cet exemple, on trouve un peu plus de 3000 couches composées de 24 plans, contre une centaine composées de 21 plans. De la même manière, en effectuant le même nombre de tirages aléatoires, on obtient une distribution gaussienne des nombres de plans en élément B autour d'une valeur moyenne, avec un écart type donné.

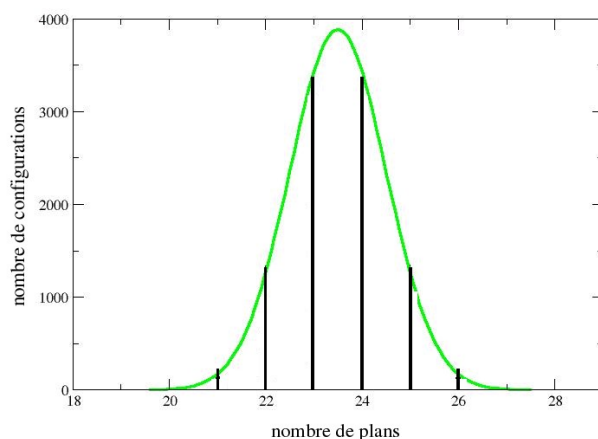


Fig 4-3: Distribution suivant une courbe gaussienne des nombres de plans obtenus avec un tirage aléatoire pour une valeur moyenne de 23.5 plans, nombre de tirage 10000, écart type $\sigma=1$

Sachant que dans ce programme les valeurs de n_A et n_B peuvent être non entières, on définit le profil de concentration sur leurs parties entières qu'on notera nn_A et nn_B , car le calcul de la cinétique de diffusion se fait avec des nombres de plans entiers. Dans le cas d'une interface abrupte, le fait qu'à chaque tirage aléatoire le nombre de plans est différent, n'affecte pas le calcul de l'intensité diffractée, étant donné que tous les plans de la même espèce ont la même concentration. Par contre, en présence d'un gradient de concentration à l'interface, il fallait trouver un moyen pour avoir des bicouches comparables en terme de profil de concentration. Nous avons donc choisi de procéder pour chaque tirage aléatoire de la manière suivante:

- Dans le cas où le nombre tiré est inférieur au nombre de plans dans la couche du profil de concentration ($n_{A(B)}(i) < nn_{A(B)}$), $nn_{A(B)} - n_{A(B)}(i)$ plans du milieu de cette couche sont

soustraits.

- Dans le cas inverse ($n_{A(B)}(i) > n_{A(B)}$), on rajoute $n_{A(B)}(i) - n_{A(B)}$ plans au milieu de la couche, avec la concentration correspondant à celle du plan du milieu.

Cette méthode nous a permis de prendre en compte l'effet du désordre lors du calcul du spectre de diffraction tout en conservant le profil de concentration au voisinage des interfaces décrit par la cinétique d'interdiffusion.

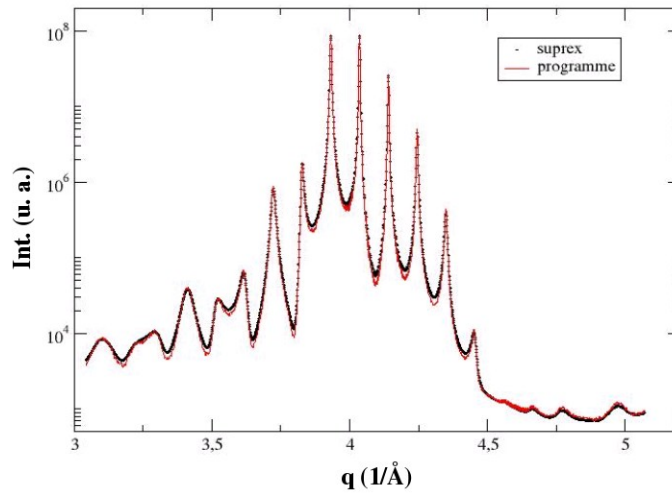


Fig 4-4: Comparaison entre les spectres simulés par SUPREX et avec le programme pour une structure de multicouche Mo/V avec: $d_{Mo}=1.5891 \text{ Å}$, $d_V=1.4938 \text{ Å}$, $n_{Mo}=25.5$, $n_V=13.13$, $\sigma_{Mo}=1$, $\sigma_V=1.1$

Pour valider le calcul de l'intensité diffractée avec la prise en compte du désordre, nous avons comparé le spectre obtenu par le programme et celui obtenu avec le logiciel SUPREX, pour une même structure avec des interfaces abruptes. Sur la figure 4-4 les deux spectres obtenus sont quasiment identiques, ce qui nous permet de valider le résultat obtenu avec le programme qu'on a écrit. La comparaison des deux spectres sur cette figure, montre que le désordre reproduit par échantillonnage est fidèle à celui décrit analytiquement dans SUPREX. Le léger écart entre les deux spectres est dû au fait que la distance à l'interface n'est pas la même, car elle est calculée avec le modèle élastique dans le programme, alors que dans SUPREX c'est la moyenne entre les distances dans les deux couches.

2.4. Déroulement du programme

En combinant les calculs de diffusion et ceux du spectre de diffraction, on obtient à chaque instant de la cinétique le profil de concentration et le spectre correspondant. Le programme repère les intensités maximales, détermine la valeur de la distance perpendiculaire moyenne \bar{d} à chaque instant, afin de pouvoir tracer leurs évolutions. La figure 4-5 schématise le fonctionnement du programme.

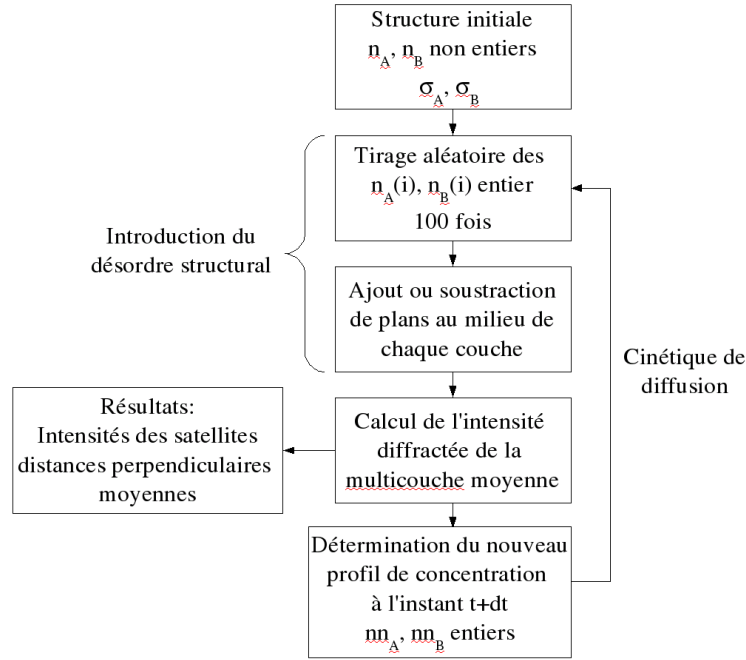


Fig 4-5: Organigramme du fonctionnement du programme

Pour chaque système étudié les données caractéristiques tels que les paramètres de mailles, les constantes élastiques sont introduites initialement dans le programme. Les données qui définissent une multicouche sont les nombres de plans des éléments A et B, le nombre de bicouches, le profil de concentration initial, la distance parallèle $d_{//}$ et les paramètres de désordre σ_A et σ_B . Ayant la structure initiale de la multicouche, le programme calcule le spectre de diffraction correspondant en introduisant le désordre structural. A partir de ce spectre, les positions des satellites et leurs intensités sont repérées, on en déduit la période Λ de la multicouche et la distance perpendiculaire moyenne \bar{d} . Ces paramètres sont enregistrés dans un fichier de sortie. Une fois cette étape passée, le calcul de la cinétique est lancé et on obtient à chaque pas en temps un nouveau profil de concentration, et on calcule un nouveau spectre. On obtient à la fin les différents spectres, l'évolution des intensités des satellites et de la distance perpendiculaire moyenne.

3. Relation entre le coefficient de diffusion et l'évolution temporelle de l'intensité des satellites

Ayant un outil qui permet à la fois de tracer l'évolution des intensités des satellites et du profil de concentration en fonction du temps lors de l'interdiffusion, nous avons utilisé le programme décrit ci dessus afin de tester l'approche qui relie l'évolution du rapport des intensités des satellites $\ln(I_{\pm 1}(t)/I_{\pm 1}(0))$ au coefficient de diffusion, présentée par Tsakalakos et al. pour le système Cu/Ni [TSA84], et par Aubertine et al. pour Si/SiGe [AUB02][AUB03]. On rappelle la relation (4.11):

$$\ln \frac{I_{\pm 1}(t)}{I_{\pm 1}(0)} = - \frac{8\pi^2 D t}{\Lambda^2} \quad (4.11)$$

On note que certains paramètres ne sont pas pris en considération pour obtenir cette relation, tels que la dépendance du facteur de diffusion atomique f avec le vecteur de diffusion q , les déformations engendrées par le désaccord paramétrique entre les deux constituants de la bicouche et le modèle élastique appliqué dans le programme. Nous avons effectué des tests sur deux exemples de multicouches, afin de connaître quels sont les effets de ces paramètres sur la relation (4.11). Dans le cas de Mo/V, nous avons effectué ces tests sur une multicouche dont les bicouches sont constituées de 20 plans de molybdène et 20 plans de vanadium, et pour Cu/Ni sur des bicouches symétriques formées de 16 plans de chaque élément. Afin d'avoir la même pente pour les deux systèmes, nous allons tracer dans ce qui suit l'évolution du rapport $\ln(I_{\pm 1}(t)/I_{\pm 1}(0))$ en fonction de Dt/Λ^2 .

3.1. Effet des facteurs de diffusion atomiques

Nous commençons par un cas simple en effectuant le calcul pour des multicouches infinies sans désordre structural, ni asymétrie de diffusion et en posant les mêmes distances perpendiculaires (d_{Mo} pour Mo/V, et d_{Cu} pour Cu/Ni) dans toutes les couches afin d'éviter la présence de déformations. Ce test consiste alors à calculer l'intensité diffractée au cours du temps en tenant compte ou pas de la dépendance en q des facteurs de diffusion atomiques f de chaque élément.

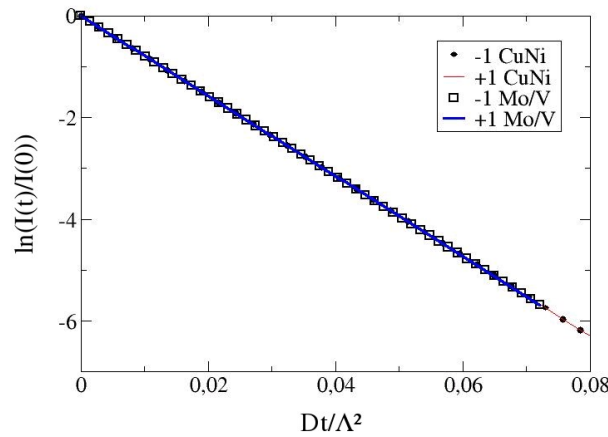


Fig 4-6: Évolution de $\ln(I_{\pm 1}(t)/I_{\pm 1}(0))$ en tenant compte de la dépendance du facteur de diffusion atomique en q dans le calcul de l'intensité diffractée, pour deux multicouches infinies constituées de bicouches de 20/20 plans de Mo/V et de 16/16 plans de Cu/Ni en fonction de Dt/Λ^2 ($Dt/\Lambda^2=0.08$ correspond à un taux de mélange d'environ 96%)

La figure 4-6 montre une superposition des évolutions de $\ln(I_{+1}(t)/I_{+1}(0))$ et $\ln(I_{-1}(t)/I_{-1}(0))$ en fonction de Dt/Λ^2 pour les deux calculs considérés ainsi qu'une linéarité parfaite. On peut conclure que la dépendance en q des facteurs de diffusion atomiques n'affecte pas la validité de la relation (4.11).

3.2. Effet du profil de déformation

Pour connaître l'effet du profil de déformation sur l'évolution des satellites, nous avons introduit dans les multicouches des distances entre plans différentes. Nous avons donc posé

une valeur de distance parallèle expérimentale correspondant à un échantillon pour chaque système, et nous avons calculé grâce au modèle élastique les distances perpendiculaires à $t=0$ en l'absence de mélange, pour chaque bicouche. En revanche au cours de la cinétique, les distances entre plans ne sont plus calculées avec le modèle élastique mais par une moyenne pondérée par les concentrations locales:

$$d_j = c'_A(j) d_{\text{perp}}^A + (1 - c'_A(j)) d_{\text{perp}}^B \quad (4.37)$$

la concentration c' étant définie comme la moyenne entre la concentration du plan j et celle du plan $j+1$

$$c' = \frac{c_j + c_{j+1}}{2} \quad (4.38)$$

La figure 4-7 montre une forte influence de la déformation sur l'évolution temporelle de l'intensité des satellites I_{+1} et I_{-1} . On observe une courbure vers le haut en début de cinétique, ce qui signifie que la décroissance des intensités des satellites est freinée. On note aussi que les évolutions entre les satellites I_{+1} et I_{-1} sont légèrement différentes, et que l'écart à la linéarité est plus important pour les multicouches Mo/V. On retrouve aux grandes valeurs du temps la même pente que pour l'exemple sans déformation, car l'amplitude du profil de déformation diminue avec le mélange qui se produit lors de l'interdiffusion. Le désaccord paramétrique est de 2.5 et 3.8% pour les systèmes Cu/Ni et Mo/V respectivement, mais en raison des déformations dues à la présence d'interfaces cohérentes il devient dans notre exemple de l'ordre de 6 et 7.7%. Étant donné que l'écart entre les distances perpendiculaires est plus important pour les multicouches Mo/V, on déduit que l'écart à la linéarité est d'autant plus important que le désaccord paramétrique est grand.

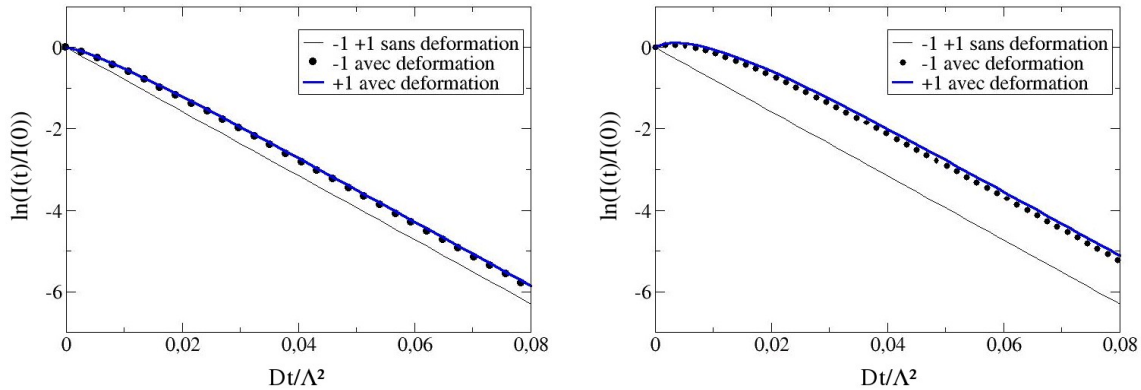


Fig 4-7: Effet de la déformation sur l'évolution de $\ln(I_{\pm 1}(t)/I_{\pm 1}(0))$ en fonction de Dt/Λ^2 pour une multicouche Cu/Ni composée de 16/16 plans (à gauche) et Mo/V composée de 20/20 plans (à droite)

3.3. Effets du modèle élastique

Nous avons voulu comparer le cas précédent où le profil de déformation est donné par la relation simplifiée (4.37), avec celui où le profil de déformation est déduit du profil de concentration en utilisant la théorie de l'élasticité décrite dans §2.2. A l'état initial, on a le même profil de distance, la seule différence est que la distance à l'interface est différente. Au

cours de la cinétique, nous traçons l'évolution de $\ln(I_{\pm 1}(t)/I_{\pm 1}(0))$ pour les deux modèles employés sur un même graphique.

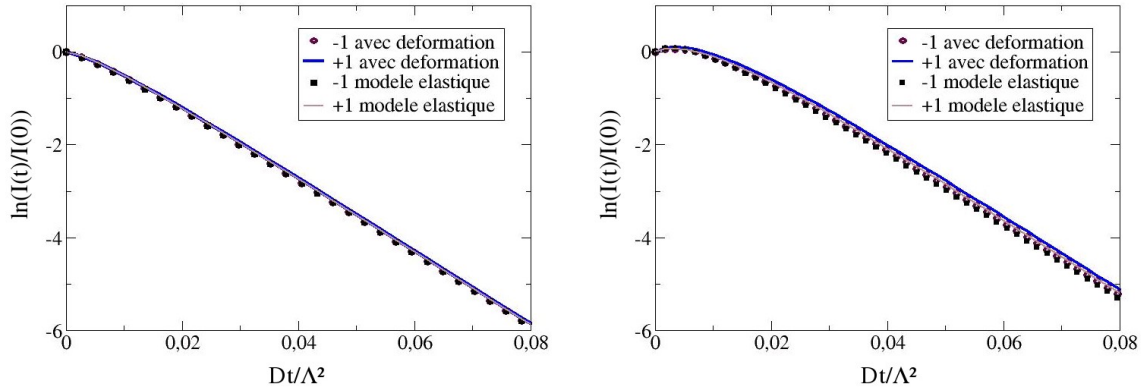


Fig 4-8: Effet du modèle élastique sur l'évolution de $\ln(I_{\pm 1}(t)/I_{\pm 1}(0))$ comparé à celui d'une simple déformation linéaire pour une multicouche Cu/Ni (16/16) à gauche et Mo/V (20/20) à droite

La figure 4-8 montre que les deux évolutions sont pratiquement identiques, ceci signifie que l'influence de l'introduction du modèle élastique complet est très faible par rapport à un modèle où on a uniquement une déformation linéaire avec la concentration. On peut conclure que l'effet le plus important sur l'écart à la décroissance exponentielle du rapport d'intensités (du moins pour les deux principaux satellites) en fonction du temps, est l'amplitude du profil de déformation dans la bicouche.

3.4. Effet de l'évolution de la distance parallèle

Ayant un modèle élastique qui relie la distance parallèle aux distances perpendiculaires, et ayant observé expérimentalement que dans le cas des multicouches Cu/Ni, la distance parallèle évolue lors du recuit (résultat qui sera montré dans le chapitre V), nous avons effectué des tests sur ce système en faisant évoluer ce paramètre au cours de la cinétique afin de voir quel est son impact sur l'évolution des intensités des satellites. Nous avons donc introduit dans le programme une évolution exponentielle de la distance parallèle en fonction du temps comme suit:

$$d_{//} = d_{// \text{ final}} - (d_{// \text{ final}} - d_{// \text{ initial}}) \exp(-\alpha t) \quad (4.39)$$

$d_{// \text{ initial}}$ et $d_{// \text{ final}}$ étant les distances parallèles correspondants au début et à la fin de la cinétique, et α un facteur d'échelle lié à la cinétique de diffusion et fixé de manière à avoir une évolution de cette distance comparable aux résultats expérimentaux. Nous avons donc comparé ce cas pour une variation entre la distance initiale et finale de 0.3% (résultat obtenu expérimentalement sur un de nos échantillons), à celui où la distance parallèle reste fixe au cours du recuit ($\alpha=0$).

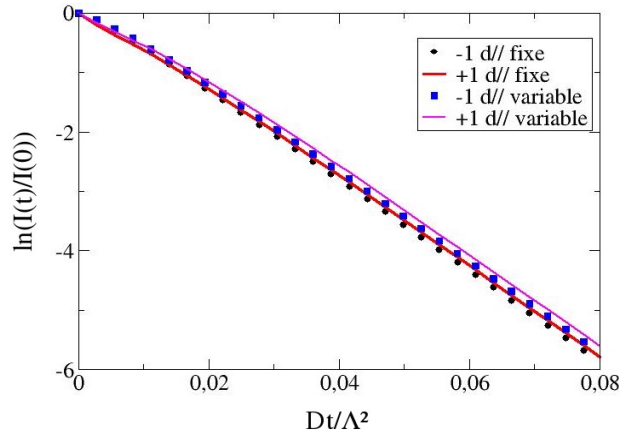


Fig 4-9: Effet de l'évolution de la distance parallèle sur la décroissance du rapport d'intensité pour une multicouche Cu/Ni (16/16)

On remarque à partir de la figure 4-9, que dans le système Cu/Ni une distance dans la direction parallèle qui évolue lors de l'interdiffusion accentue l'écart à la linéarité provoqué par la déformation. Néanmoins, la différence entre les intensités avec et sans variation de la distance parallèle est faible, et la forme de l'évolution du logarithme du rapport $I_{\pm 1}(t)/I_{\pm 1}(0)$ n'est pas influencée par cet aspect. Ceci conforte le constat que le paramètre le plus influent sur l'écart à la linéarité est l'amplitude du profil de déformation.

3.5. Effets de la taille finie de la multicouche

Dans le cas d'une multicouche infinie, les positions des satellites sont exactement aux valeurs de q données par l'expression montrée dans le chapitre III (§ 1.2):

$$q = p \frac{2\pi}{d} + j \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (4.40)$$

Par contre, quand la taille de l'échantillon est finie, les positions des maxima des satellites sont légèrement décalés. En effet le facteur de structure de la bicouche est multiplié par la fonction de Laue et non plus par un peigne de Dirac (*cf.* (3.5)). Afin de mesurer l'effet de la taille finie d'une multicouche, nous avons comparé les deux approches avec et sans déformation, en relevant l'intensité à la position donnée par (4.40) et en repérant les intensités maximales pour une multicouche Cu/Ni composée de 25 bicouches.

On remarque à partir de la figure 4-10 que les intensités maximales diffèrent peu de celles que l'on obtient aux positions données par la relation (4.40). Il en résulte que l'effet de la taille finie de la multicouche n'est pas perceptible dans ce cas.

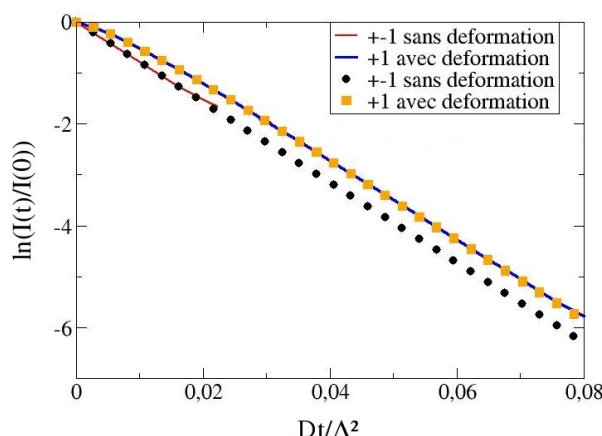


Fig 4-10: Comparaison entre les évolutions de $\ln(I_{\pm}(t)/I_{\pm}(0))$ avec et sans repérage des intensités maximales des satellites pour une multicouche composée de 25 bicouches Cu/Ni (16/16) avec et sans déformation (les traits pleins correspondent au intensités obtenues par repérage)

3.6. Cas de la présence d'asymétrie de diffusion

Après avoir traité l'ensemble des paramètres qui peuvent affecter la relation (4.11) dans le cas d'un coefficient de diffusion constant, nous nous intéressons maintenant à l'évolution des intensités des satellites, dans le cas où le coefficient de diffusion D dépend de la concentration de façon exponentielle comme montré dans le chapitre I (§3.1 et 3.2) $D(c) = D(0) \exp(-mc)$, donc en présence d'une asymétrie de diffusion. Dans le cas où cette dernière existe dans un système, la relation (4.11) n'est plus valide, car elle est obtenue pour une valeur constante de D . Pour examiner l'évolution des satellites en présence d'asymétrie de diffusion, nous avons fait les calculs pour une multicouche Cu/Ni composée de 16 plans de Cu et 16 plans de Ni. La variation de $\ln(I_{\pm}(t)/I_{\pm}(0))$ est tracée dans ce cas en fonction de $D(0)t/\Lambda^2$, $D(0)$ étant le coefficient de diffusion pour une concentration en nickel nulle. La valeur du paramètre d'asymétrie m est posée égale à 9.3

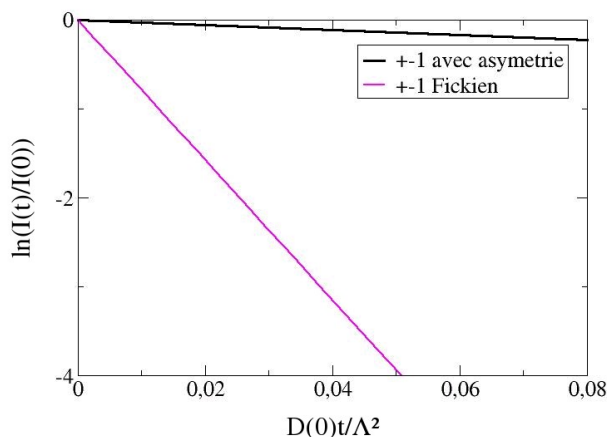


Fig 4-11: Effet d'une asymétrie de diffusion sur la cinétique de l'évolution de $\ln(I_{\pm}(t)/I_{\pm}(0))$ en fonction de $D(0)t/\Lambda$ pour une multicouche Cu/Ni 16/16 avec un paramètre $m=9.3$ comparé au cas Fickien sans asymétrie de diffusion

Nous avons commencé par comparer les deux types d'évolutions pour le cas le plus simple (sans déformation), avec et sans asymétrie de diffusion, le résultat est montré sur la figure 4-11. L'écart observé entre les deux cas est très important car la cinétique est très lente en présence d'asymétrie de diffusion comparée au cas Fickien, et dépend de la valeur du paramètre d'asymétrie m , car plus elle est grande plus la cinétique est lente.

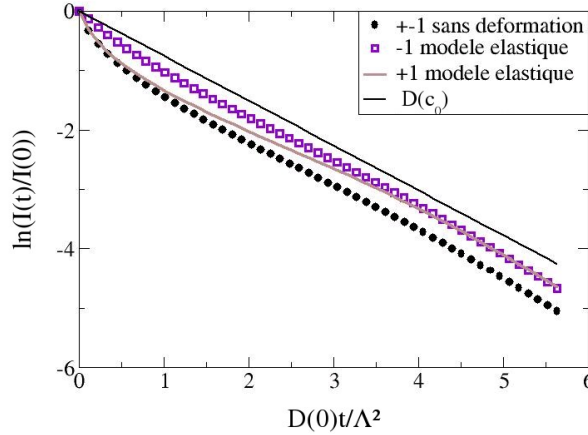


Fig 4-12: Effet d'une asymétrie de diffusion avec et sans le modèle élastique sur l'évolution de $\ln(I_{\pm}(t)/I_{\pm}(0))$ pour une multicouche Cu/Ni 16/16 pour un paramètre m de 9.3 (la droite représente le cas d'une évolution avec $D=D(c_0)$)

La figure 4-12 présente l'évolution de $\ln(I_{\pm}(t)/I_{\pm}(0))$ en fonction de $D(0)t/\Lambda^2$ pour une multicouche Cu/Ni en présence d'asymétrie de diffusion ($m=9.3$), pour les deux cas suivants:

- Absence d'un profil de déformation: la distance dans la direction perpendiculaire est la même pour les deux couches et égale à d_{Cu} . Ceci nous permet de connaître quel est l'effet de l'asymétrie de diffusion, sans tenir compte des paramètres montrés dans le cas fickien, qui influent sur cette évolution.
- Profil de déformation issu du modèle élastique: pour pouvoir observer les effets cumulés de l'élasticité et de l'asymétrie de diffusion.

Nous avons tracé dans ce même graphique la droite qui représente l'évolution des intensités pour une valeur du coefficient de diffusion qui correspond au mélange total $D(c_0)$, c_0 étant la concentration en nickel dans la solution solide CuNi.

La figure 4-12 montre que l'évolution des intensités maximales des satellites en présence d'asymétrie de diffusion est marquée par une forte décroissance en début de cinétique dans le cas sans déformation, à l'inverse de ce que nous avons trouvé précédemment dans le cas symétrique en présence de déformation où la courbure était dans l'autre sens. Elle montre aussi que l'introduction de déformation via le modèle élastique du programme réduit cette décroissance de manière différente sur ces satellites 1^{+1} et 1^{-1} . On observe aussi que vers la fin de la cinétique, quand le coefficient de diffusion tend vers la valeur correspondant au mélange total dans la multicouche, les pentes deviennent très proches de celle qui correspond à une évolution avec un coefficient de diffusion $D(c_0)$.

Nous avons comparé les résultats que nous avons obtenu, montrés dans la figure 4-12, aux mesures expérimentales obtenues par Tsakalakos sur des multicouches Cu/Ni [TSA84] (figure 4-13). On observe le même type d'évolution, avec une forte décroissance des intensités des satellites au tout début de la cinétique de diffusion, ce qui nous amène à dire que dans ce cas précis, l'hypothèse de la présence d'asymétrie de diffusion dans ce système est plausible. Les auteurs ont expliqué la chute des intensités des satellites au début de la cinétique par la possibilité de recristallisation et la croissance des grains, ce qui engendre un coefficient d'interdiffusion plus important. Un autre effet présenté par les auteurs est la non linéarité des équations de diffusion aux faibles valeurs de t . Le résultat que nous avons obtenu, conforte ce dernier effet avec un coefficient d'interdiffusion qui dépend de la concentration. Nous avons aussi montré un second résultat qui rejoint celui de ces auteurs; en présence d'asymétrie de diffusion, la pente de l'évolution de $\ln(I_{\pm 1}(t)/I_{\pm 1}(0))$ vers la fin de la cinétique tend vers celle qui correspond au coefficient de diffusion du mélange total.

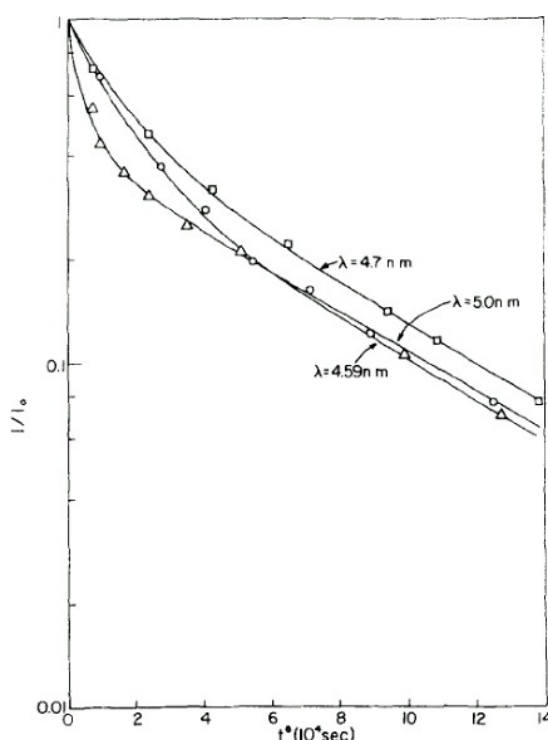


Fig 4-13: Évolution du rapport I/I_0 en fonction du temps pour des multicouches Cu/Ni avec des valeurs de la période de 4.59, 4.7 et 5nm [TSA84]

Les tests que nous avons effectués montrent qu'une variation de la distance parallèle n'affecte pas la forme de la courbe, et que dans ce système elle peut être négligée car les deux éléments sont très proches en terme de propriétés élastiques. Ce type d'analyse nous permettra de pouvoir identifier la présence ou non d'une asymétrie de diffusion sur nos échantillons à partir des mesures expérimentales. Le traitement et les résultats obtenus seront montrés dans le chapitre V.

4. Évolution des intensités des satellites lors d'un recuit

Toujours dans l'optique de trouver une signature claire de l'asymétrie de diffusion dans l'évolution des spectres de diffraction, nous avons tracé l'évolution de l'ensemble des satellites

pour l'exemple d'une multicouche Mo/V composée de bicouches de 25 plans de molybdène et 15 plans de vanadium. Les deux cinétiques considérées sont celles obtenues dans la figure 4-1 avec et sans asymétrie de diffusion. Les intensités des satellites sont aussi représentées en fonction du taux de mélange (*cf* (4.21)). La première information est que la valeur de l'intensité du satellite I_0 augmente alors que tous les autres satellites décroissent et finissent par s'éteindre. Ceci s'explique par le fait qu'à la fin de la cinétique, on arrive à une solution solide homogène et donc un seul pic de diffraction.

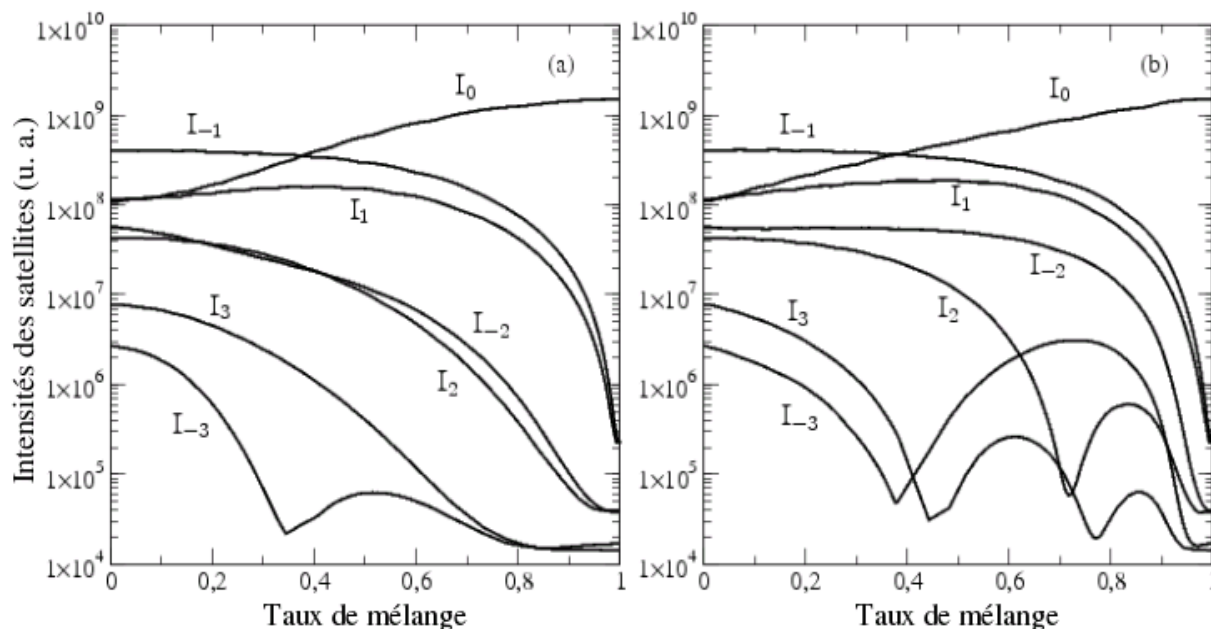


Fig 4-14: Évolution des intensités des satellites pour une multicouche Mo/V (25/15)
(a): sans asymétrie, (b): avec asymétrie de diffusion $m=10.7$

La figure 4-14 montre que les satellites du même indice ne varient pas tous de la même manière. Pour les satellites $1^0, 1^{+1}, 1^{-1}, 1^{-2}$, les comportements sont similaires en fonction du taux de mélange, en revanche pour les satellites $1^{+2}, 1^{+3}$ et 1^{-3} des différences importantes sont clairement visibles. On notera en particulier qu'en présence d'asymétrie de diffusion, les satellites 1^{+2} et 1^{+3} disparaissent puis réapparaissent au cours de la cinétique tandis qu'une décroissance monotone est observée pour ces pics dans le cas Fickien. Seul le satellite 1^{+3} présente un minimum dans le cas Fickien, cependant sa réapparition est faible en intensité comparée au cas où l'interdiffusion se fait couche par couche. En effet, en présence d'asymétrie, le pic 1^{+3} ré-augmente de façon spectaculaire (de deux ordres de grandeur) pour atteindre à nouveau sa valeur initiale avant de disparaître. On observe donc que l'évolution des intensités des satellites est marquée par une signature claire due à la présence d'asymétrie de diffusion. Ceci nous amène à dire que cette information nous permettra d'identifier la présence ou pas d'asymétrie de diffusion, et si elle existe de quantifier les paramètres cinétiques (m et t_0) qui pilotent la cinétique.

Grâce à ces tests, nous avons vu à quel point la présence d'asymétrie de diffusion influe sur l'évolution de la structure, de la distance perpendiculaire moyenne, et des intensités des satellites lors d'un recuit.

En résumé, cette approche nous permettra de pouvoir identifier la présence

d'asymétrie de diffusion et le paramètre qui la caractérise dans des systèmes complètement miscibles, et d'observer l'évolution des structures de ces multicouches lors d'un recuit.

5. Conclusion

Dans ce chapitre nous rappelons tout d'abord comment l'intensité des satellites dépend du coefficient de diffusion D quand celui-ci est constant. Pour ce cas d'école, on s'attend en particulier à ce que les pics d'intensité décroissent exponentiellement avec D et le temps de recuit. Nous présentons ensuite la méthodologie mise au point dans ce travail qui permet simultanément (i) le calcul du profil de concentration instantané dans le cadre du modèle de diffusion atomique de Martin (ii) le calcul du profil de distances issue de la théorie de l'élasticité et (iii) le calcul du spectre de diffraction prenant en compte le désordre structural (c'est à dire les fluctuations de taille des bicouches au sein de la multicouche lors de sa synthèse). Cette approche est alors utilisée pour déterminer les paramètres physiques qui peuvent contribuer à une évolution non linéaire du logarithme du rapport $I_{\pm 1}(t)/I_{\pm 1}(0)$ en fonction du temps de recuit (écart à la théorie classique). Nous trouvons que la présence de déformations dans les multicouches provoque un effet important sur cette évolution. On trouve en particulier que plus l'écart entre les distances dans les deux couches est important plus l'écart à la linéarité est grand. Nous montrons également qu'une asymétrie de diffusion tend à courber fortement l'évolution de $\ln(I_{\pm 1}(t)/I_{\pm 1}(0))$ en début de cinétique avec une courbure opposée à celle due à la présence de déformation. En d'autres termes, l'asymétrie de diffusion accentue la décroissance de $\ln(I_{\pm 1}(t)/I_{\pm 1}(0))$ tandis que l'effet des déformations est au contraire de réduire celle-ci. Pour des temps longs, cette décroissance tend vers une droite dont la pente correspond à la valeur du coefficient de diffusion du mélange total. Ces observations concordent avec les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature pour le système Cu-Ni[TSA84]. Ce chapitre se termine sur une étude plus détaillée de l'ensemble des satellites en fonction du temps. L'analyse montre que les satellites d'ordres supérieurs sont particulièrement sensibles au mode d'interdiffusion avec des phénomènes d'extinction et de réapparition de certains satellites que l'on peut directement attribuer à la présence d'une asymétrie de diffusion et d'un mode d'interdiffusion couche-par-couche. A partir de ces résultats, on dispose d'une base solide pour étudier les évolutions expérimentales des spectres de diffraction enregistrés sur nos échantillons.

Bibliographie

- [AUB02]: D. B. Aubertine, M. A. Mander, N. Ozguven, A. F. Marshall, P. C. McIntyre, J. O. Chu, P. M. Mooney, J. Appl. Phys. 92(9), 5027. (2002)
- [AUB03]: D. B. Aubertine, N. Ozguven, P. C. McIntyre, J. Appl. Phys. 94(3), 1557 (2003)
- [BEN07]: M-C. Benoudia, J-M. Roussel, S. Labat, O. Thomas, D. L. Beke, G. Langer, M. Kis-Varga, Diffusion and Defect Data, 264, 13 (2007)
- [BEV69]: P. R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences McGraw-Hill (1969)
- [DAV91]: B. M. Davis, D. N. Seidman, A. Moreau, J. B. Ketterson, J. Mattson, M. Grimsditch, Phys. Rev. B, 43, 9304 (1991)
- [ERD02]: Z. Erdélyi, I. A. Szabo, et D. L. Beke, Phys. Rev. Lett., 89, 16590 (2002)
- [ERD04]: Z. Erdélyi, G. L. Katona, et D. L. Beke, Phys. Rev. B, 69, 113407 (2004)
- [FLE80]: R. M. Fleming, D. B. McWhan, A. C. Gossard, W. Weigmann, et R. A. Logan, J. Appl. Phys., 51(1), 357 (1980)
- [FUL92]: E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, et Y. Bruynseraede, Phys. Rev. B, 45, 9292 (1992)
- [GUI63]: A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, traduit par P. Lorrain et D. Sainte-Marie Lorrain, Freeman and Co. (1963)
- [MAR90]: G. Martin, Phys. Rev. B, 41, 2279 (1990)
- [PAP97]: S. Papadima-Einarsson, Phys. Rev. B, 55, 10057 (1997)
- [PIE90]: M. Piecuch et L. Nevot, X-ray and neutron characterization of multilayer systems, Materials Science Forum, 59&60, 93 (1990)
- [TSA84]: T. Tsakalakos, J. E. Hilliard, J. Appl. Phys., 55(8), 2885 (1984)

CHAPITRE V

Résultats expérimentaux et discussions

Nous allons détailler dans ce chapitre les différents travaux effectués sur les multicouches Cu/Ni et Mo/V, nous montrerons et discuterons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Nous présenterons pour chaque système étudié les différents échantillons et leurs principales caractéristiques, puis nous détaillerons les traitements des mesures expérimentales et les étapes qui permettent de remonter aux structures de ces multicouches avant et après recuit, en utilisant les outils présentés dans les chapitres III et IV (logiciel SUPREX et programme développé). Nous pourrions ainsi comprendre quels sont les paramètres qui influent sur l'évolution de ces multicouches surtout au niveau des interfaces pendant un recuit.

1. Multicouches Cu/Ni

Nous présentons dans cette partie les travaux effectués et les résultats obtenus sur les multicouches Cu/Ni. Nous avons vu dans le chapitre II (§1.1) que ce système est caractérisé par un diagramme de phase en fuseau avec une lacune de miscibilité à basse température. Dans le chapitre précédent (§3), nous avons effectué des tests en simulant l'évolution de $\ln(I_{\pm 1}(t)/I_{\pm 1}(0))$ en fonction du temps de recuit pour un exemple de multicouche Cu/Ni. En comparant les résultats que nous avons obtenus avec des mesures expérimentales trouvées dans la bibliographie [TSA84], nous pouvons envisager la présence d'une asymétrie de diffusion dans ce système. Nous allons dans ce qui suit chercher à conforter ou à remettre en question cette possibilité avec les échantillons dont on dispose, puis nous tâcherons d'identifier les paramètres qui caractérisent l'interdiffusion dans ce système.

1.1. Présentation des échantillons

Deux échantillons ont été étudiés, ils ont été déposés de manière à avoir des interfaces abruptes, chaque multicouche est constituée de 25 bicouches d'environ 6 nm d'épaisseur. Les dépôts ont été effectués par pulvérisation magnétron sur un substrat de MgO à 200°C. Les détails concernant la machine de dépôt ont été présentés dans le chapitre II (§2.1). Les échantillons présentent des rapports d'épaisseur Cu/Ni différents. Le tableau ci dessous répertorie les caractéristiques principales de ces multicouches:

<i>Nom échantillon</i>	<i>Période (nm)</i>	<i>Type d'interface</i>	<i>Rapport épaisseur Cu/Ni</i>	<i>Nombre de bicouches</i>
CuNi3	6	Abrupte	1/1	25
CuNi4	7	Abrupte	3/2	25

Tableau 5-1: Récapitulatif des propriétés des échantillons Cu/Ni

Il est utile de rappeler que les paramètres mentionnés dans le tableau 5-1 sont donnés à titre indicatif, ils correspondent aux valeurs utilisés pour les dépôts. Les mesures de diffraction des rayons X vont permettre de vérifier ces valeurs avec plus de précision.

1.2. Détermination de la structure des multicouches Cu/Ni avant recuit

On a effectué différentes mesures de diffraction de rayons X afin de déterminer les paramètres qui définissent chaque multicouche. Les mesures de figures de pôles et des rocking curves permettent de connaître la texture (l'orientation cristalline) et d'évaluer la mosaïcité de ces multicouches. Pour extraire la structure de l'empilement des couches (l'épaisseur, profil de déformation et de concentration), des spectres de diffraction aux grands angles avec des géométries symétriques coplanaires et en incidence rasante (*cf* chapitre II §2.3) ont été mesurés pour chaque échantillon. Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus, ainsi que la méthodologie de travail et les différentes étapes de traitement de ces données. La structure de chaque multicouche avant recuit sera déterminée par ajustement des spectres expérimentaux.

1.2.1. Analyse de la texture

La figure 5-1 représente une figure de pôle Cu{111} pour une multicouche Cu/Ni déposée sur MgO. La position des 4 raies intenses {111} à environ 55° de la normale à l'échantillon indique une orientation <100> des couches de cuivre. La présence de pics supplémentaires à 15° et 78° indique la présence de zone maclée [LAB98]. Les pics les plus intenses étant ceux à 55°, il est raisonnable de dire que les couches sont monodomaine; la grande majorité des grains sont orientés de la même manière: même direction cristalline suivant la normale à l'échantillon et même direction cristalline dans le plan de l'échantillon.

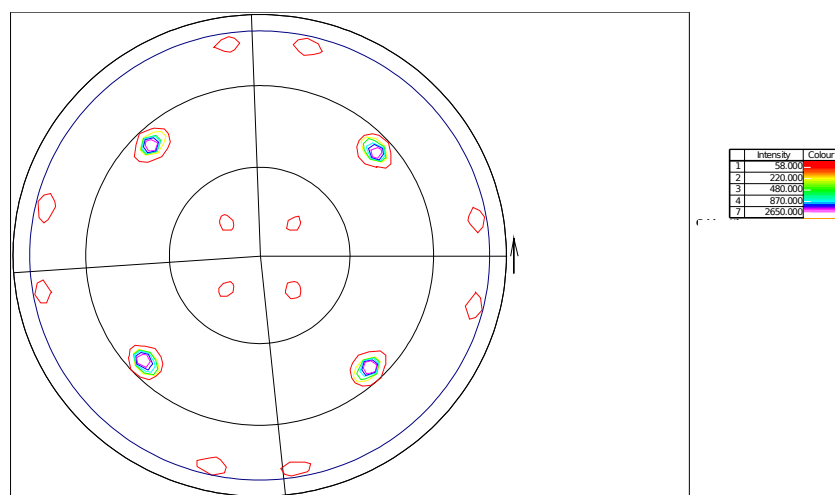


Fig 5-1: Figure de pôles du Cu {111}, multicouche Cu/Ni déposées sur MgO

La seconde mesure montrée dans la figure 5-2 pour la multicouche CuNi3, est une rocking curve qui permet de connaître la mosaïcité des échantillons. On trouve une largeur à mi-hauteur de 1.03° pour CuNi3 et de 1.18° pour CuNi4, ce qui correspond à une faible mosaïcité sur ces échantillons.

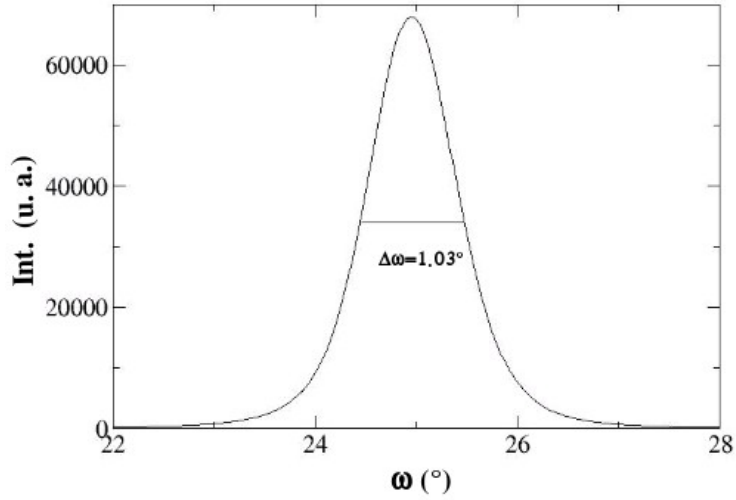


Fig 5-2: Rocking curve sur le pic moyen de la multicouche CuNi

1.2.2. Analyse structurale

A partir des spectres de diffraction des rayons X en géométrie symétrique coplanaire (Chapitre II § 2.3.3), nous avons cherché à déterminer les structures en simulant l'intensité diffractée. Néanmoins, la première étape consiste à retrouver certains paramètres directement issus de la position des satellites qui est donnée par la relation (3.13) du chapitre III § 1.2:

$$q = p \frac{2\pi}{d} + j \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (5.1)$$

où la période est donnée comme suit:

$$\Lambda = (n_{Cu} + n_{Ni}) \bar{d} \quad (5.2)$$

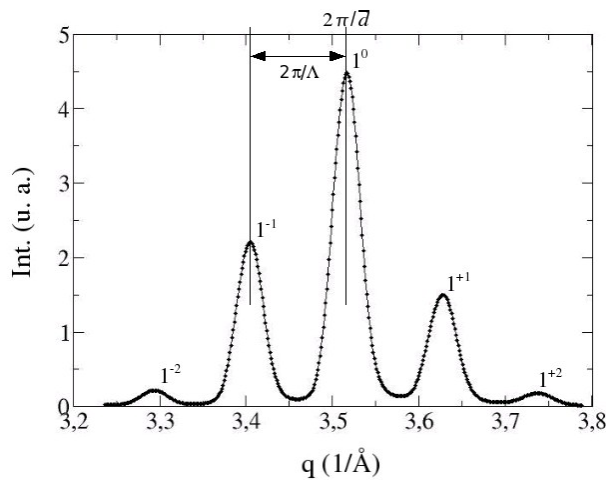


Fig 5-3: Exemple d'indexation des satellites sur le spectre symétrique de la multicouche CuNi3

L'indexation des satellites se fait en utilisant les indices p et j de la relation (5.1). La figure 5-3 montre cette indexation sur la mesure perpendiculaire (002) pour l'échantillon CuNi3 avant recuit. Après repérage des positions des satellites avec une fonction pseudo-Voigt, nous trouvons avec précision les valeurs de la période, de la distance perpendiculaire moyenne et le nombre de plans total dans la bicouche.

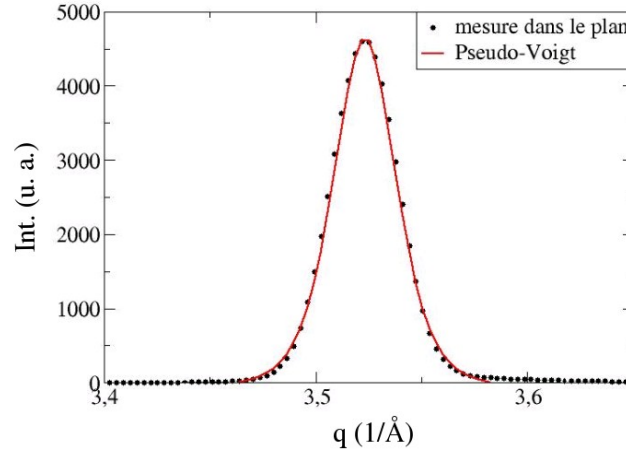


Fig 5-4: Mesure dans le plan de la multicouche CuNi3 comparée à une fonction pseudo-Voigt pour la détermination de la position du pic de diffraction

Les mesures (200) dans le plan permettent d'obtenir une distance interplanaire dans la direction parallèle aux interfaces. En ajustant le pic avec une fonction pseudo-Voigt, (figure 5-4 pour l'échantillon CuNi3), on trouve sa position exacte. On en déduit alors la valeur de $d_{//}$, distance interplanaire (200) dans la direction parallèle aux interfaces.

Échantillon	Période Λ (Å)	\bar{d} (002) (Å)	Nombre de plans total $n_{Cu}+n_{Ni}$	$d_{//}(200)$ (Å)	Largeur du pic dans le plan (Å ⁻¹)	Mosaïcité (°)
CuNi3	56.28	1.7867	31,50	1.7835	0.035	1.03
CuNi4	70.38	1.7825	39.49	1.7807	0.039	1.18

Tableau 5-2: Récapitulatif des principales caractéristiques des multicouches Cu/Ni obtenues directement à partir de spectres de diffraction des rayons X

Nous avons résumé l'ensemble des paramètres obtenus directement à partir des spectres de diffractions X dans le tableau 5-2. Grâce à ces paramètres, on peut retrouver les distances dans la direction perpendiculaire pour chaque couche en considérant une contrainte biaxiale isotrope et une absence de mélange (cf chapitre I (§4.3.2)). Pour chaque couche considérée comme pure, on a

$$d_{perp} - d_0 = -\zeta (d_{//} - d_0) \quad (5.3)$$

d_0 étant la distance entre plans en l'absence de contrainte, et ζ le module de Poisson biaxial défini à partir des constantes élastiques pour une contrainte biaxiale isotrope dans le plan (001) comme:

$$\zeta = \frac{2C_{12}}{C_{11}} \quad (5.4)$$

Les valeurs de ces constantes élastiques sont données pour le système Cu-Ni dans le chapitre II (§1.1.1).

Échantillon	d_{Cu} (Å)	d_{Ni} (Å)	n_{Cu}	n_{Ni}
CuNi3	1.8420	1.7361	15.05	16.45
CuNi4	1.8461	1.7394	15.95	23.53

Tableau 5-3: Distances perpendiculaires moyennes et nombres de plans obtenus dans chaque couche pour les multicouches Cu/Ni avant recuit

Les valeurs des distances perpendiculaires moyennes et des nombres de plans dans chaque couche sont reportés dans le tableau 5-3. Ces valeurs constituent un point de départ pour simuler au mieux l'intensité diffractée par ces multicouches.

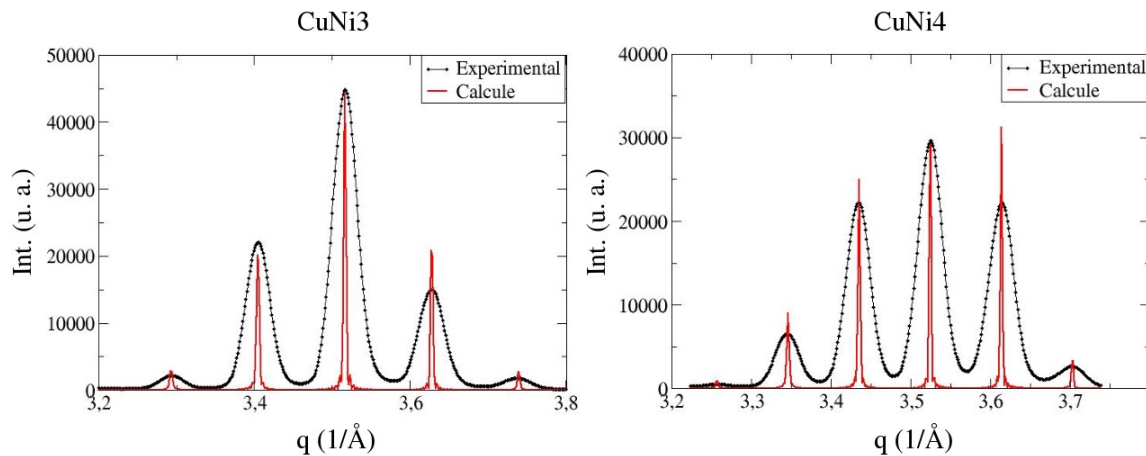


Fig 5-5: Comparaison entre la mesure expérimentale et le spectre calculé avec les paramètres obtenus directement de ces mesures pour les multicouches Cu/Ni

Effectivement, si on compare les mesures expérimentales et les spectres calculés avec les données du tableau 5-3 (figure 5-5), on remarque que les positions des satellites sont bien reproduites, par contre, les intensités et les largeurs des pics sont très différentes. Ceci est dû au fait que le désordre structural et la fonction instrumentale ne sont pas pris en considération dans ces calculs. En effet, le désordre structural a pour effet de modifier les intensités et les largeurs des satellites, et la fonction instrumentale d'élargir les satellites.

Avant d'introduire le désordre structural dans les simulations des spectres de diffraction, il est utile de rappeler qu'en comparant des mesures effectuées à l'ESRF à celles en laboratoire (chapitre II § 2.3.4), nous constatons que la fonction instrumentale est importante dans le cas des mesures en laboratoire. Elle provoque un élargissement des satellites et une augmentation du bruit de fond. Nous allons donc commencer par introduire cette fonction instrumentale dans la simulation du spectre.

1.2.3. Détermination de la fonction instrumentale

Les mesures effectuées en laboratoire pour Cu/Ni comportent une fonction instrumentale non négligeable. Pour déterminer cette fonction instrumentale nous avons convolué le spectre d'une multicouche Mo/V mesuré à l'ESRF par une fonction gaussienne de manière à reproduire le spectre du même échantillon mesuré en laboratoire. Le meilleur accord obtenu est montré sur la figure 5-6.

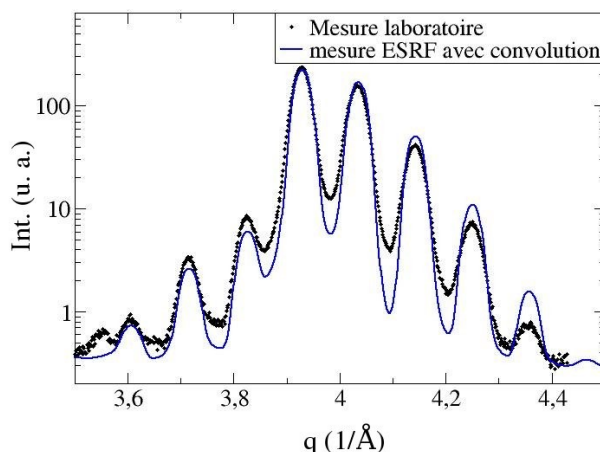


Fig 5-6: Détermination de la largeur de la fonction instrumentale de convolution pour les mesures en laboratoire par la comparaison avec ceux de l'ESRF sur l'échantillon MoV1

La figure 5-6 montre qu'on arrive à reproduire la même largeur des satellites de la mesure effectuée au laboratoire à partir de la mesure de l'ESRF, pour une fonction instrumentale gaussienne d'une largeur de 0.24° . L'écart observé sur les intensités est dû au fait que la multicouche a subi une évolution entre les deux mesures. Cette évolution affecte essentiellement les intensités des satellites sans modifier leurs largeurs. Une fois cette fonction de convolution connue, nous allons chercher le meilleur accord entre les spectres expérimentaux et simulés, en faisant varier les paramètres de désordre.

Pour introduire ce désordre structural, nous allons dans ce qui suit nous intéresser à la simulation de l'intensité diffractée. Nous avons présenté dans le chapitre III (§ 3.2) le désordre structural et son effet sur le spectre de diffraction des rayons X, avec le logiciel SUPREX. Nous allons utiliser ce logiciel pour simuler l'intensité diffractée par nos échantillons avant recuit en tenant compte de la fonction instrumentale et des paramètres qui définissent ce désordre structural.

1.2.4. Estimation du désordre avec le logiciel SUPREX

Pour déterminer le désordre structural des multicouches, on a utilisé le programme SUPREX. Il est utile de rappeler que la détermination des valeurs a été faite avec la méthode de minimisation du χ^2 . Ce dernier se calcule comme suit (relation 3.34, chapitre III §3.2.1):

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{(I_{cal}(i) - I_{exp}(i))}{(I_{exp}(i))^e} \right)^2 \quad (5.5)$$

On dispose par ailleurs d'un ensemble de paramètres (n_{Cu} , d_{Cu} , n_{Ni} , d_{Ni}), qui permettent de limiter le champs de recherche pour l'affinement de la structure. En effet les restrictions sur ces paramètres permettent de respecter la période de la multicouche et la distance interplan moyenne. On calcule ensuite le χ^2 pour plusieurs valeurs de désordre σ_{Cu} et σ_{Ni} , représentant les largeurs des distributions gaussiennes du nombres de plans pour chaque couche, (cf chapitre III (§ 3.2).)

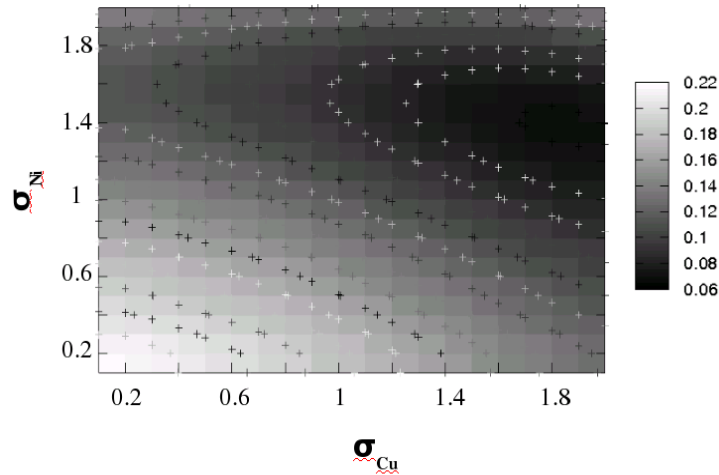


Fig 5-7: Évolution du χ^2 en fonction de σ_{Cu} et σ_{Ni} (multicouche CuNi4)

L'évolution du χ^2 en fonction des paramètres de désordre est montré sur la figure 5-7 pour la multicouche CuNi4. Les valeurs des paramètres de désordre qui correspondent à la valeur minimale de χ^2 , pour $e=1$ dans la relation (5.5), sont donnés dans le tableau 5-4 pour les deux échantillons.

Échantillon	σ_{Cu}	σ_{Ni}
CuNi3	2.4	1.0
CuNi4	1.8	1.4

Tableau 5-4: Récapitulatif des paramètres de désordre obtenus sur les deux échantillons

Nous avons essayé d'affiner encore plus ces structures en faisant varier la distance aux interfaces, ou en introduisant du mélange, ou bien encore, en faisant varier les largeurs des interfaces, mais l'accord entre la simulation et l'expérience n'est pas meilleur. Nous avons donc gardé ces structures aux interfaces abruptes avec les paramètres de désordre et la fonction instrumentale déterminés dans cette section.

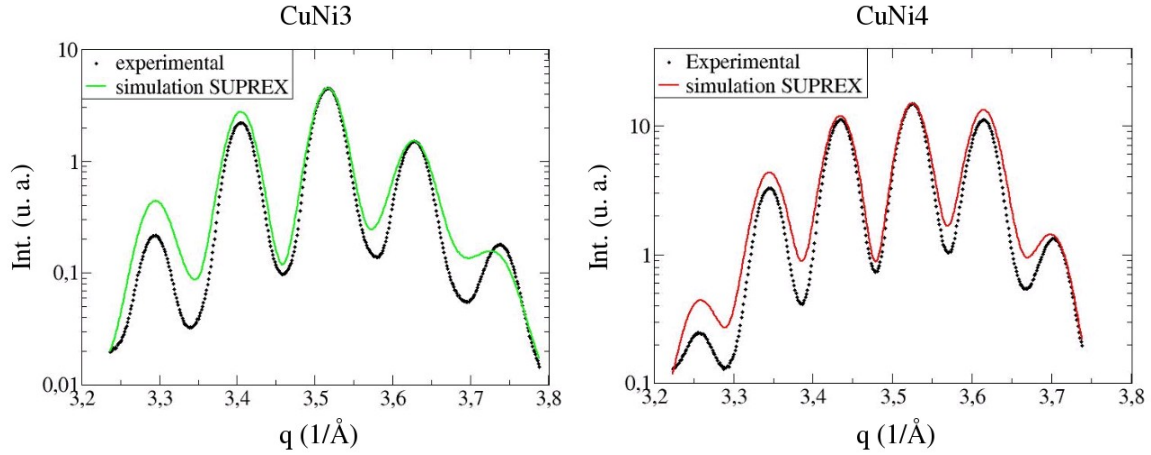


Fig 5-8: Comparaison entre les spectres expérimentaux et simulés avec SUPREX pour les multicouches Cu/Ni

La figure 5-8 montre la superposition des spectres expérimentaux et ceux calculés avec le logiciel SUPREX qui donnent le meilleur accord pour les multicouches Cu/Ni. Les graphiques sont en échelle logarithmique afin de montrer l'ensemble des satellites. La comparaison pour les deux échantillons montre une bonne concordance sur les largeurs, on note encore un faible écart sur les intensités maximales des pics.

1.2.5. Simulation des spectres avant recuit avec le programme

A partir des résultats obtenus avec le logiciel SUPREX, il fallait introduire l'effet de la fonction instrumentale dans notre programme de simulation afin de reproduire les mêmes spectres. Nous avons donc rajouté dans le programme décrit dans le chapitre IV §2.3, une convolution du spectre calculé par une fonction gaussienne, de la même manière qu'avec SUPREX. Pour vérifier la validité du calcul nous avons comparé les spectres de diffraction calculés pour la même structure et les mêmes paramètres de désordre, avec SUPREX et le programme, pour une largeur de convolution équivalente.

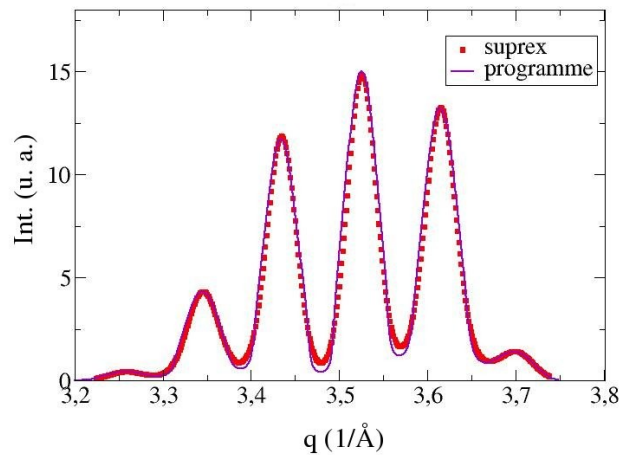


Fig 5-9: Comparaison entre les spectres simulés avec SUPREX et avec le programme pour une même structure et les mêmes paramètres de désordre et une convolution équivalente pour l'échantillon CuNi4

On trouve ainsi deux spectres quasiment identiques (figure 5-9). Le très faible écart entre les deux spectres est dû au fait que la distance à l'interface n'est pas la même. Comme lors de la comparaison sans convolution (cf chapitre IV §2.3.2), l'effet le plus important est celui de la distance à l'interface car dans le programme elle est calculée via le modèle élastique, alors que dans SUPREX, elle est donnée par la moyenne des distances dans les deux couches.

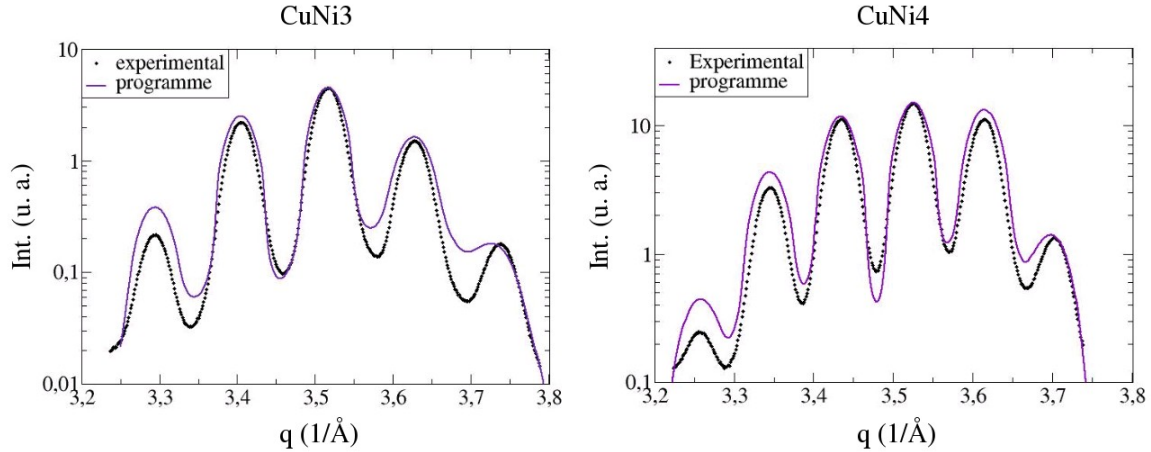


Fig 5-10: Comparaison entre le spectre expérimental et simulé avec le programme pour les échantillons CuNi3 et CuNi4

La figure 5-10 montre une comparaison entre les calculs des spectres avec le programme en tenant compte de la convolution et les mesures expérimentales obtenues pour les deux multicouches Cu/Ni. On obtient pratiquement les mêmes écarts qu'avec SUPREX.

Une fois la structure avant recuit déterminée et le calcul de son spectre de diffraction avec le programme validé, nous allons dans ce qui suit nous intéresser à l'évolution de ces multicouches lors d'un recuit, en commençant par présenter les résultats expérimentaux obtenus directement à partir des spectres, puis nous allons chercher à obtenir le meilleur accord entre l'évolution des intensités maximales expérimentales et celles simulées avec notre programme.

1.3. Évolution des structures des multicouches Cu/Ni lors d'un recuit

Recuit	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
T four (°C)	335	435	430	430	430	430	430	430	430
T échantillon (°C)	307	405	401	407	380	388	394	388	390
Durée (h)	0.67	1	1.1	0.73	13.17	38	48.06	113.5	110.63
Durée cumulée (h)	0.67	1.67	2.77	3.50	16.17	54.17	102.23	215.73	326.36

Tableau 5-5: Récapitulatif des recuits effectués sur l'échantillon CuNi3

Pour les deux échantillons, nous avons effectué une série de recuits afin d'observer l'évolution de leurs structures et les paramètres influant sur l'interdiffusion. Après chaque recuit nous avons mesuré les spectres de diffraction de rayons X en géométrie symétrique

coplanaire et en incidence rasante. Le tableau 5-5 présente les différents recuits effectués sur l'échantillon CuNi3, en terme de température et de durée.

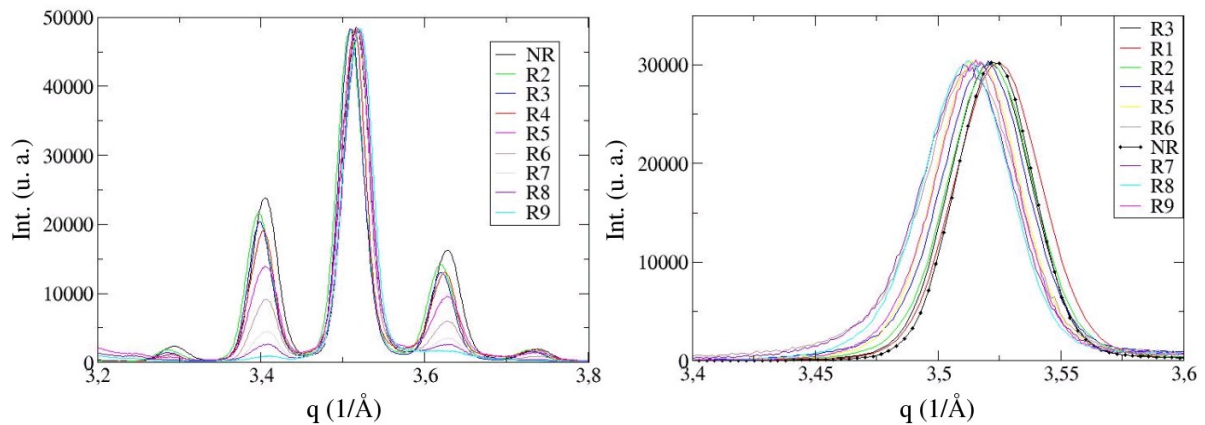


Fig 5-11: Évolution des mesures des spectres de diffraction X effectuées après chaque recuit, dans les directions perpendiculaire (à gauche) et parallèle (à droite) pour la multicouche CuNi3

La figure 5-11 présente les évolutions des mesures perpendiculaires et parallèles, effectuées sur l'échantillon CuNi3. A partir de ces mesures les données préliminaires directement extraites des positions des pics ont été obtenues de la même manière que précédemment avant recuit, ces données sont présentées dans le tableau 5-6. On observe une augmentation de la distance parallèle et une diminution de la distance perpendiculaire moyenne, alors que la période reste quasiment constante.

Recuit	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
$d_{//}$ (Å)	1.7828	1.7844	1.7844	1.7856	1.7872	1.7884	1.7882	1.7893	1.7892
Λ (Å)	56.74	56.43	56.58	56.59	56.44	56.61	56.61	56.78	57.78
\bar{d} (Å)	1.7903	1.7907	1.7900	1.7880	1.7867	1.7861	1.7854	1.7851	1.7848

Tableau 5-6: Récapitulatif des données expérimentales obtenues à partir des spectres mesurés après chaque recuit effectué sur l'échantillon CuNi3

Recuit	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
T four (°C)	335	335	430	430	430	430	430	430	430
T échantillon (°C)	306	306	393	396	382	399	390	390	390
Durée (h)	0.66	0.66	2.5	1.17	14.58	37.58	48.33	53.33	60.33
Durée cumulée (h)	0.66	1.32	3.82	4.99	19.57	57.15	105.48	158.81	219.14
$d_{//}$ (Å)	/	1.7801	1.7826	1.7826	1.7841	1.7834	1.7842	1.7832	1.7834
Λ (Å)	70.84	70.23	70.44	70.44	70.35	70.51	71.44	69.88	70.72
\bar{d} (Å)	1.7841	1.7860	1.7834	1.7834	1.7851	1.7823	1.7822	1.7788	1.7800

Tableau 5-7: Récapitulatif des recuits effectués sur l'échantillon CuNi4 et des données expérimentales obtenues à partir des spectres mesurés après chaque recuit

On note à partir des mesures de diffraction dans la direction parallèle aux interfaces, que ces multicouches restent cohérentes, car on observe qu'un seul pic à chaque mesure. On constate aussi que l'évolution de la distance dans la direction parallèle aux interfaces se fait dans le sens inverse de la distance perpendiculaire moyenne, comme le montre la figure 5-12 pour l'échantillon CuNi3. Cela est concordant avec un effet élastique. Néanmoins, l'influence de cette variation de la distance parallèle $d_{//}$ reste minime sur l'évolution des rapports d'intensités comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent (§3.4). Pour cela, dans la suite nous considérerons que la distance dans la direction parallèle reste constante lors du recuit, on ne s'intéresse plus aux positions des satellites mais uniquement à leurs intensités.

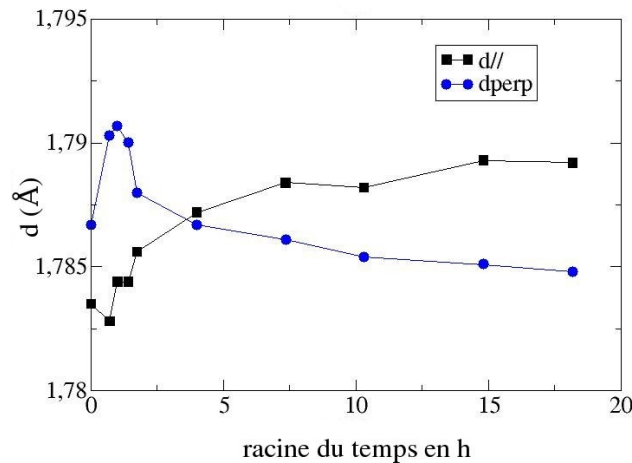


Fig 5-12: Évolution des distances perpendiculaires et parallèles mesurées après chaque recuit pour l'échantillon CuNi3

Nous avons donc reporté l'évolution des rapports d'intensité des satellites $1^j/1^0$ sur les figures 5-13 et 5-14 pour les deux échantillons, de la même manière que dans l'approche montrée dans le chapitre IV (§3) afin de pouvoir comparer ces résultats à la simulation. On note que les points expérimentaux des satellites +2 et -2 n'arrivent pas à la fin de la cinétique car ils ne sont plus observables.

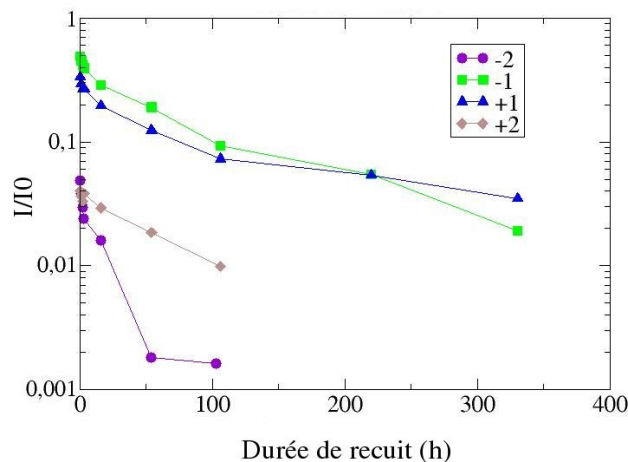


Fig 5-13: Évolution des rapports des satellites $1^j/1^0$ lors du recuit pour l'échantillon CuNi3

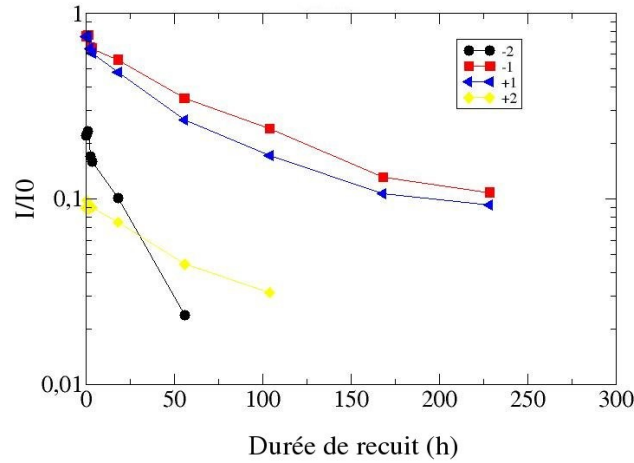


Fig 5-14: Évolution des rapports des satellites I/I^0 lors du recuit pour l'échantillon CuNi4

Après avoir présenté les différentes mesures expérimentales et les résultats obtenus directement à partir des spectres, nous allons dans ce qui suit nous intéresser à la simulation de l'évolution des échantillons lors du recuit, afin de déterminer les paramètres qui définissent cette évolution et de pouvoir la décrire d'une manière réaliste. Nous avons choisi de comparer les évolutions des rapports d'intensité des satellites I/I^0 obtenus expérimentalement avec ceux calculés avec le programme, en s'appuyant sur l'approche montrée dans le chapitre IV (§3) qui relie l'évolution des intensités des satellites au coefficient de diffusion.

1.4. Simulation de l'évolution de la structure d'une multicouche Cu/Ni lors d'un recuit

A partir des structures initiales théoriques s'approchant le plus des spectres expérimentaux avant recuit, on simule l'évolution des rapports d'intensités avec le programme pour différentes valeurs du paramètre cinétique d'asymétrie m . On compare les calculs de I/I^0 à l'évolution expérimentale en ajustant au mieux la constante de temps t_0 . On rappelle que le modèle d'interdiffusion du programme que nous avons décrit dans le chapitre IV (§2.1) utilise un coefficient de diffusion qui s'écrit

$$D(c) = D(0) \exp(-mc) \quad (5.6)$$

où t_0 est proportionnel à $D(0)$.

Dans le cadre du modèle de diffusion employé, la cinétique de diffusion ne dépend donc que du paramètre d'asymétrie " m " donné dans cette expression et de l'échelle en temps fixée par t_0 . En faisant varier le paramètre d'asymétrie " m " on peut simuler différentes évolutions des intensités des satellites. Il nous faut alors trouver pour chaque valeur de " m ", la constante de temps t_0 , qui minimise la différence entre l'évolution théorique de celle observée dans nos multicouches. De la même manière que précédemment, nous avons choisi la méthode du χ^2 pour retrouver le meilleur accord entre la simulation et l'expérience.

Pour comparer expérience et simulation, il nous faut donc le meilleur accord en fonction de " m " et de t_0 . Pour cela nous avons calculé les valeurs du χ^2 en faisant varier le paramètre d'asymétrie " m " et la constante de temps t_0 .

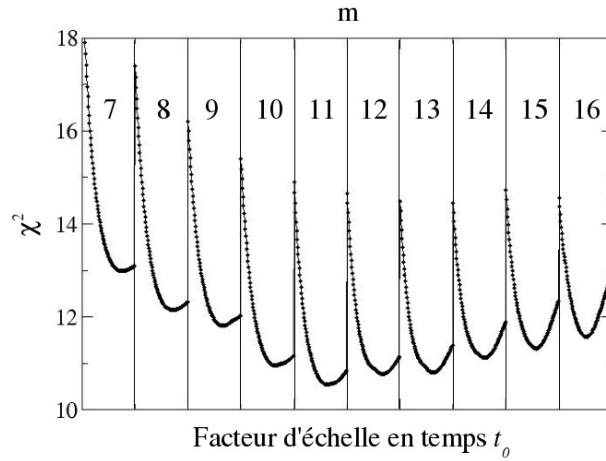


Fig 5-15: Évolution du χ^2 en fonction du paramètre d'asymétrie "m" et du facteur d'échelle en temps t_0 pour l'échantillon CuNi3

L'évolution de la valeur du χ^2 en fonction du paramètre d'asymétrie "m" et de t_0 est montrée sur les figures 5-15 et 5-16 pour les échantillons CuNi3 et CuNi4 respectivement. Pour chaque valeur de "m", on a fait varier t_0 afin de trouver le meilleur accord possible, et on cherche la situation où la valeur du χ^2 passe par une valeur minimale. Le minimum de toutes ces valeurs minimales nous donne le meilleur accord avec la valeur de "m" et de t_0 qui lui correspondent.

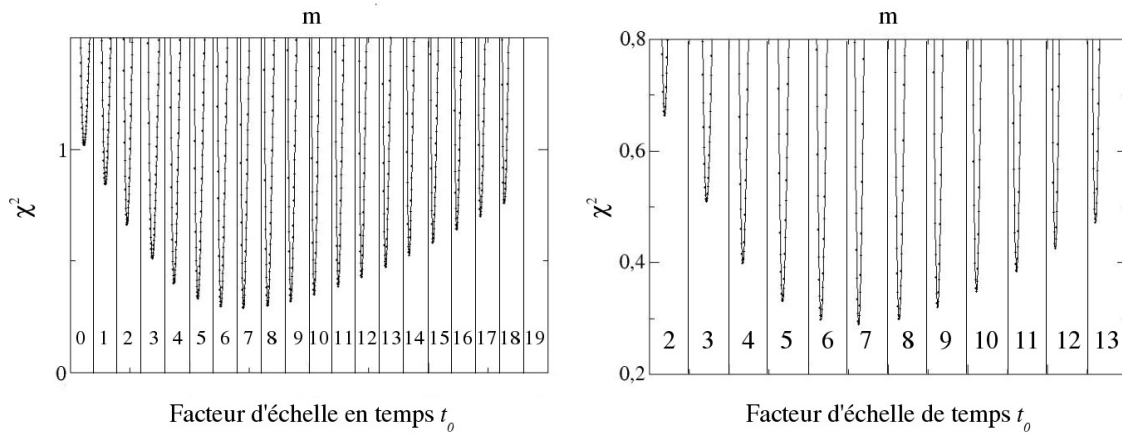


Fig 5-16: Évolution du χ^2 en fonction du paramètre d'asymétrie "m" et du facteur d'échelle t_0 pour l'échantillon CuNi4

Le premier constat important qu'on peut faire à partir de ces figures (5-15 et 5-16), est la présence d'une asymétrie de diffusion, car la valeur du χ^2 minimum observée pour "m" nul, donc sans asymétrie de diffusion, est nettement plus importante qu'en présence d'asymétrie. Les valeurs des paramètres d'asymétrie "m" qui correspondent au χ^2 minimum obtenues pour les deux échantillons sont de 11 pour l'échantillon CuNi3, et de 7 pour CuNi4.

Les évolutions des rapports d'intensités observées lors des recuits, sont comparées à celles calculées pour les valeurs du paramètre d'asymétrie et du facteur d'échelle en temps t_0 correspondants au χ^2 minimum pour chaque échantillon. Ces évolutions sont montrées sur les

figures 5-17 et 5-18 pour les multicouches CuNi3 et CuNi4 respectivement.

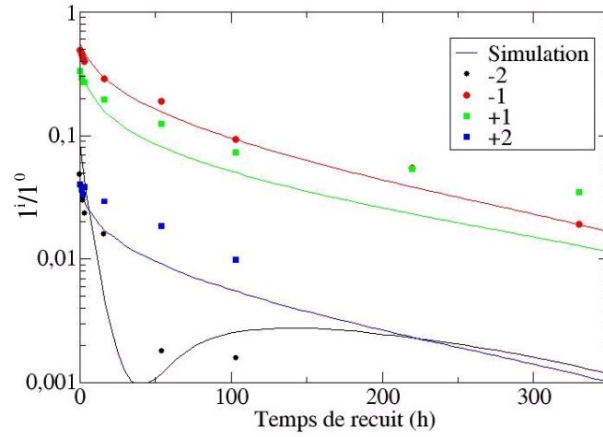


Fig 5-17: Comparaison entre la simulation correspondant à la valeur minimale de χ^2 avec un paramètre d'asymétrie $m=11$ et les mesures expérimentales de l'évolution du rapport des intensités des satellites pour l'échantillon CuNi3

Pour l'échantillon CuNi3, on observe sur la figure 5-17 que les tendances des différents satellites sont reproduites par la simulation malgré les écarts observés entre les évolutions expérimentales et simulées.

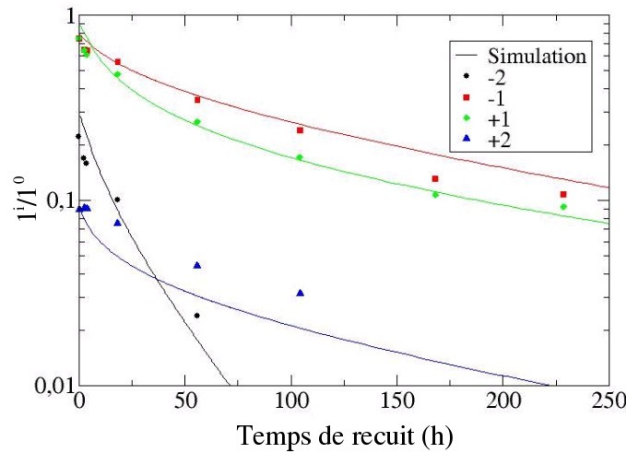


Fig 5-18: Comparaison entre la simulation correspondant à la valeur minimale de χ^2 avec un paramètre d'asymétrie $m=7$ et les mesures expérimentales de l'évolution du rapport des intensités des satellites pour l'échantillon CuNi4

Pour CuNi4, on observe un bon accord entre la simulation et les mesures expérimentales comme le montre la figure 5-18, les écarts sont faibles sauf pour le satellite +2 où les points expérimentaux sont assez éloignés de la simulation, par contre la pente donnée par la simulation est proche de celle obtenue expérimentalement.

A partir de ces résultats, nous avons observé l'existence d'une asymétrie de diffusion dans les multicouches Cu/Ni. Néanmoins les valeurs de t_0 retrouvés sont très différents: 109.6s pour CuNi3 et 666.1s pour CuNi4, soit un facteur 6 entre les deux, ce qui reste

important. Cet écart entre les valeurs de " m " et les constantes de temps peut s'expliquer par un mauvais positionnement en temps des points expérimentaux de l'échantillon CuNi3. En effet, un recuit de 45 mn à 300°C a été effectué avant ceux à 400°C. Les durées cumulées de recuit sont légèrement faussées par le temps de ce premier recuit à 300°C. Nous avons donc choisi de ne pas tenir compte des deux points de la cinétique, pour lesquels l'écart relatif en temps est le plus important.

Nous avons alors effectué un nouvel ajustement sans tenir compte des deux premiers points de l'évolution des intensités.

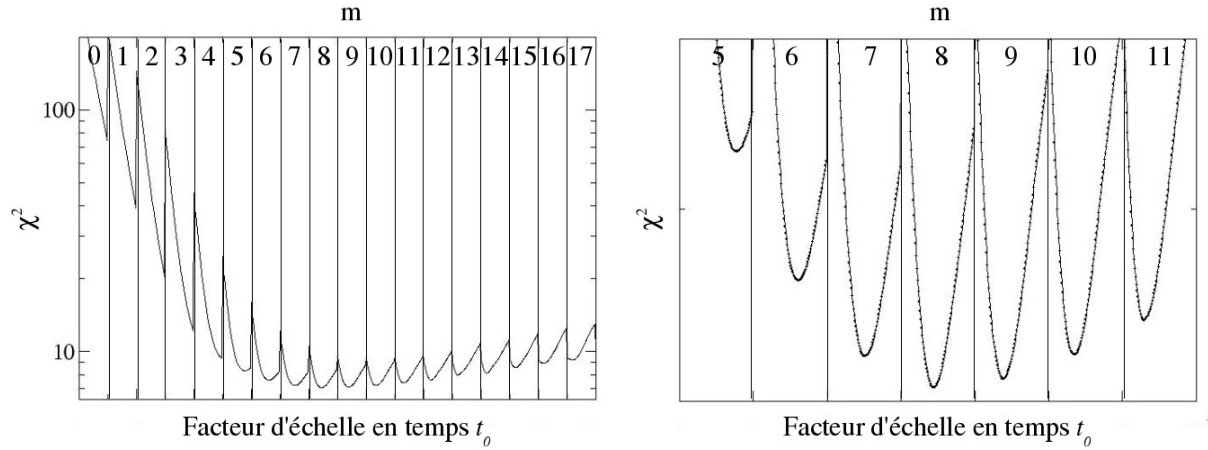


Fig 5-19: Évolution du χ^2 en fonction du paramètre d'asymétrie " m " et du facteur d'échelle en temps t_0 pour l'échantillon CuNi3 avec la suppression des points du début de la cinétique

L'évolution du χ^2 est montrée sur la figure 5-19, sa valeur minimale correspond à une asymétrie de diffusion $m=8$. De plus la valeur de t_0 obtenue est de 596.2s ce qui réduit considérablement l'écart avec celle retrouvée pour l'autre échantillon, on passe d'un rapport de 6 à un rapport de l'ordre de un (1.12 exactement), entre les facteurs d'échelle en temps.

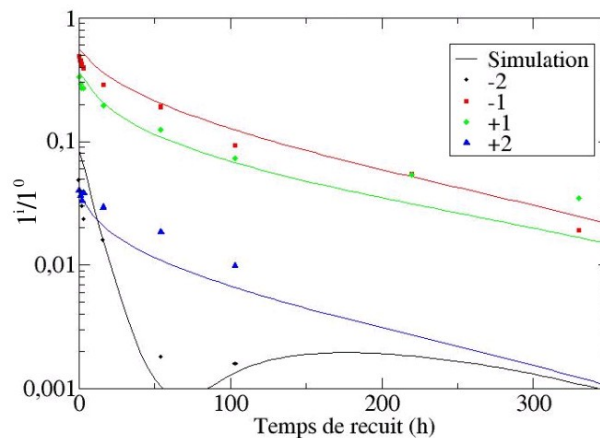


Fig 5-20: Comparaison entre la simulation correspondant à la valeur minimale de χ^2 avec un paramètre d'asymétrie $m=8$ et les mesures expérimentales de l'évolution du rapport des intensités des satellites pour l'échantillon CuNi3, meilleur accord obtenue avec la suppression des points de début de cinétique

L'évolution des rapports d'intensités expérimentaux et simulés, obtenu avec cette approche, est montrée sur la figure 5-20. On note que pour le satellite -2, l'accord devient meilleur autour de l'extinction prédite par la simulation.

1.4.1. Détermination du coefficient de diffusion

A partir des valeurs de t_0 retrouvées pour les deux échantillons, nous pouvons calculer la valeur du coefficient d'interdiffusion pour $c=0$, qui correspond au coefficient de diffusion du nickel dans le cuivre. La relation qui relie $D(0)$ à t_0 est donnée dans le chapitre IV (§2.1)

$$D(0) = \frac{d^2}{z_v t_0} \quad (5.7)$$

d étant la distance moyenne entre deux plans et z_v le nombre de proches voisins dans le plan voisin. Nous avons résumé les résultats obtenus dans le tableau 5-8.

Échantillon	Paramètre d'asymétrie m	Facteur d'échelle t_0 (s)	Coefficient de diffusion $D(0) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
CuNi3	8	596.2	$1.34 \cdot 10^{-23}$
CuNi4	7	666.1	$1.19 \cdot 10^{-23}$

Tableau 5-8: Récapitulatif des paramètres obtenus à partir de la simulation de l'évolution de l'intensité diffractée pour les multicouches Cu/Ni

Nous pouvons maintenant comparer les valeurs du coefficient d'interdiffusion obtenu pour une concentration nulle en nickel, à celle du coefficient de diffusion du nickel dans le cuivre pur à 650K, qui est de $5.86 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [LAN90]. On remarque que l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales et théoriques est le même, bien que le rapport entre les deux soit situé entre 4 et 5. Ce résultat permet de conforter les résultats précédents sur le paramètre d'asymétrie et la constante de temps t_0 .

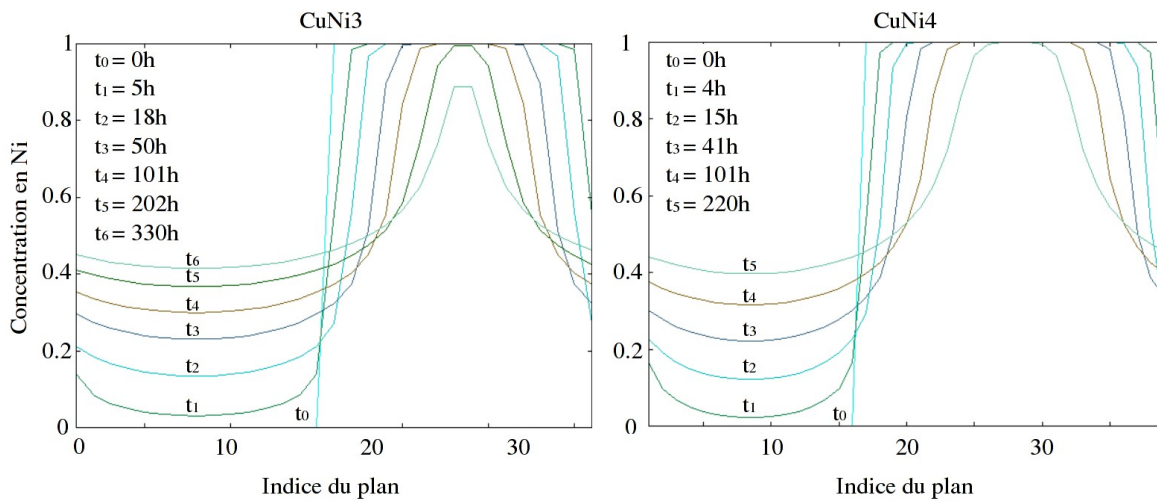


Fig 5-21: Évolutions des profils de concentrations des échantillons CuNi3 et CuNi4 au cours du recuit

A partir des valeurs de t_0 trouvées pour chaque échantillon, nous avons représenté les évolutions des profils de concentrations au cours du recuit sur la figure 5-21. On observe bien le mode de diffusion en couche par couche mentionné dans le premier chapitre §3.2 et caractéristique de la présence d'une forte asymétrie de diffusion dans ces échantillons [ERD02][ROU06].

1.5. Conclusion sur les multicouches Cu/Ni

Le premier constat qu'on peut faire à partir des mesures faites dans la direction parallèle aux interfaces lors du recuit des multicouches Cu/Ni est que ces dernières restent cohérentes même si la distance parallèle évolue durant le recuit. Le second résultat important de cette partie est la mise en évidence de la présence d'une forte asymétrie de diffusion dont l'ordre de grandeur est estimé par l'intermédiaire du paramètre d'asymétrie m compris entre 7 et 8. Ces valeurs sont cohérentes avec les mesures du coefficient d'interdiffusion dans un alliage massif CuNi en fonction de sa concentration. En effet, d'après les données dont on dispose [WAN08] et d'après le chapitre II (§1.1.2) on s'attend à une valeur de m proche de 9. Par ailleurs, le fait que les facteurs d'échelle en temps t_0 soient quasiment identiques pour les deux échantillons nous conforte dans l'interprétation des cinétiques. Les valeurs du coefficient d'interdiffusion $D(0)$ déduites de l'analyse sont très proches pour les deux échantillons étudiés, et rejoignent celles données par la littérature.

Dans cette partie, nous avons donc développé une méthodologie de travail pour caractériser la structure d'une multicouche avant recuit, et son évolution au cours de la cinétique d'interdiffusion. Cette méthodologie nous sera utile par la suite pour l'étude des multicouches Mo/V.

2. Multicouches Mo/V

Nous allons dans ce qui suit présenter les données expérimentales et les résultats obtenus pour les multicouches Mo/V dans le cadre d'un début d'étude sur l'évolution de la structure au cours d'un recuit pour ce système. Comme décrit dans le chapitre II (§1.2), le système Mo/V présente des propriétés originales: une forte asymétrie de diffusion entre les deux éléments, et une structure cubique centrée. Nous avons vu également que dans ce système, l'évolution des intensités des satellites présente une signature marquée en présence d'asymétrie de diffusion (chapitre IV §4). Nous allons chercher dans cette partie à comprendre comment évoluent les structures de ces multicouches lors d'un recuit.

2.1. Présentation des échantillons

Les multicouches qui ont été étudiées ont été déposées de manière à avoir des interfaces abruptes, elles sont constituées de 25 bicouches d'environ 6 nm d'épaisseur. Les dépôts ont été effectués par pulvérisation magnétron sur un substrat de MgO porté à 650°C [BEK98]. Le tableau ci dessous résume les principales propriétés de ces échantillons issues des paramètres de dépôt.

Les échantillons MoV1 et MoV2 ont été déposés dans les mêmes conditions pour

pouvoir comparer l'état de l'échantillon avant et après le recuit, sachant que la multicouche MoV2 a été recuite juste après le dépôt. Dans ce qui suit, nous considérerons que l'échantillon MoV2 représente la structure après recuit de MoV1.

<i>Nom échantillon</i>	<i>Période (nm)</i>	<i>Type d'interface</i>	<i>Rapport épaisseur Mo/V</i>	<i>Nombre de bicouches</i>	<i>État</i>
MoV1	6	Abrupte	4/2	25	Non recuit
MoV2	6	Abrupte	4/2	25	Recuit 1h à 700°C

Tableau 5-9: Récapitulatif des propriétés des échantillons Mo/V

On a effectué différentes mesures de diffraction de rayons X afin de déterminer les paramètres qui définissent chaque multicouche. Des spectres de diffraction aux grands angles avec des géométries symétriques coplanaires et en incidence rasante, ont été mesurés pour suivre l'évolution de la structure dans les deux directions, comme pour les multicouches Cu/Ni. Nous allons présenter dans ce qui suit le travail effectué sur l'ensemble de ces spectres et les différentes étapes de traitement de ces données, ainsi que les simulations effectuées afin de décrire au mieux la structure avant et après recuit, et par conséquent les paramètres qui influent sur l'interdiffusion dans le système Mo/V.

Une partie des mesures de diffraction de rayons X a été effectuée à l'ESRF, et une autre partie a été effectuée au laboratoire avec le goniomètre 4 cercles pour compléter certaines mesures. Ces dispositifs sont montrés dans le chapitre II (§2.3.2). Les mesures effectuées sur chaque échantillon à l'ESRF sont présentées comme suit:

Sur MoV1: Spectres symétriques aux grands angles à différentes énergies. Spectres symétriques aux grands angles au 2nd, 3^e et 4^e ordre, et la mesure du paramètre dans le plan au 1^{er}, 2nd, 3^e et 4^e ordre à 19,9keV.

Sur MoV2: Spectres symétriques aux grands angles à différentes énergies.

2.2. Détermination de la structure des multicouches Mo/V avant recuit

2.2.1. Analyse de la texture

Tout d'abord, nous allons nous intéresser aux mesures de texture afin de connaître la qualité de ces multicouches. La figure 5-22 présente la figure de pôle Mo{110} pour l'échantillon MoV1. La position des 4 raies intenses {110} à environ 45° de la normale à l'échantillon indique une orientation <100> des couches de molybdène. Contrairement à ce qui a été observé sur les multicouches Cu/Ni, il n'y a pas de traces de macles sur ce type d'échantillon.

La seconde mesure est une rocking curve qui permet de connaître la mosaïcité de l'échantillon, elle est montrée dans la figure 5-23 pour la multicouche avant recuit. On trouve une largeur à mi hauteur de 0.65°, ce qui indique une faible mosaïcité sur ces échantillons.

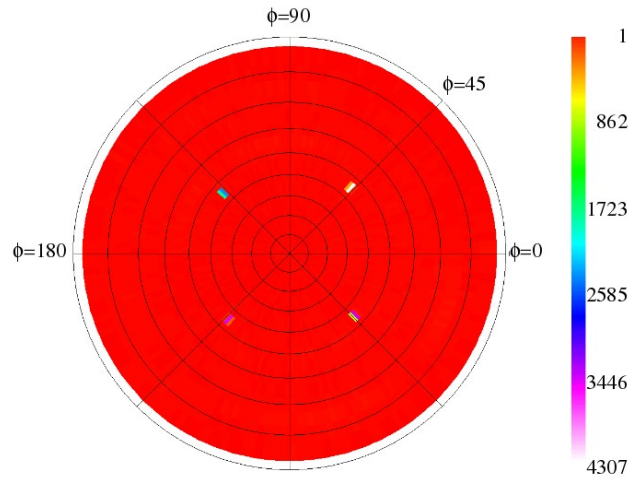


Fig 5-22: Figure de pôles du Mo {110}, échantillons MoV1

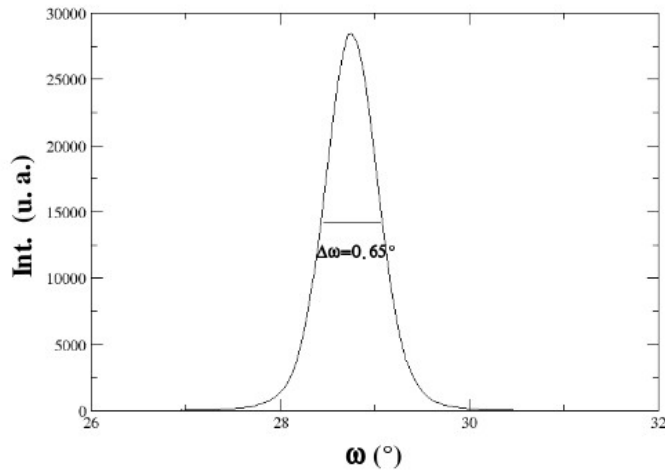


Fig 5-23: Rocking curve sur le pic moyen de la multicouche Mo/V avant recuit.

2.2.2. Analyse structurale

Le repérage des positions des satellites sur les spectres perpendiculaires a été effectué de la même manière que pour les multicouches Cu/Ni en utilisant les relations (5.1) et (5.2). Après repérage des positions et indexation des satellites, nous avons retrouvé les valeurs de la période, de la distance perpendiculaire moyenne, et indirectement le nombre de plans total dans la bicouche. Les mesures dans le plan nous donnent la distance parallèle en ajustant le pic avec une fonction pseudo-Voigt. La figure 5-24 montre l'indexation des satellites sur la mesure perpendiculaire et l'ajustement du pic de diffraction dans le plan pour la multicouche avant recuit.

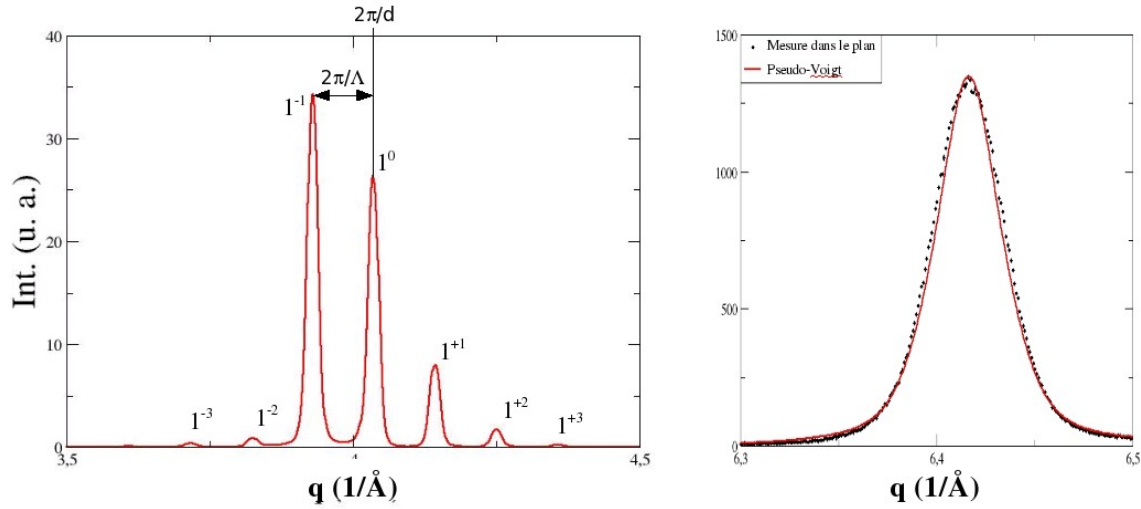


Fig 5-24: Indexation des satellites sur le spectre symétrique et modélisation mathématique de la mesure dans le plan (multicouche Mo/V avant recuit)

L'incertitude sur la distance parallèle est obtenue grâce à l'écart entre les mesures effectuées à l'ESRF et celle du laboratoire dont les résultats sont montrés dans le tableau 5-10. Sachant que l'incertitude relative des mesures au grands angles est plus faible que celle aux petits angles, on a pris la différence entre la mesure faite à l'ordre le plus élevé à l'ESRF et celle effectuée en laboratoire avec une optique moins sensible au problème d'excentrement de l'échantillon ou du faisceau, on trouve le résultat suivant

$$d_{//} = (1,5484 \pm 0.0001) \text{ \AA}$$

Type de mesure	ESRF ordre 1	ESRF ordre 2	ESRF ordre 3	ESRF ordre 4	Laboratoire
$d_{//}$	1.5457	1.5468	1.5474	1.5485	1.5483

Tableau 5-10: Récapitulatif des distances parallèles obtenues sur la multicouche Mo/V avant recuit

La valeur de la période et de la distance perpendiculaire moyenne sont données par les moyennes des valeurs obtenues sur l'ensemble des spectres enregistrés, à différentes énergies du faisceau incident des rayons X, on trouve

$$\Lambda = (58.7 \pm 0.2) \text{ \AA}$$

$$\bar{d} = (1.5571 \pm 0.0008) \text{ \AA}$$

Le tableau 5-11 résume l'ensemble de ces résultats obtenus directement à partir des spectres de diffraction des rayons X pour la multicouche Mo/V avant recuit

<i>Échantillon</i>	<i>Période</i> Λ (Å)	\bar{d} (Å)	<i>Nombre de plans</i> <i>total</i> $n_{Mo}+n_V$	$d_{//}$ (Å)	<i>Largeur du pic dans le</i> <i>plan</i> (Å ⁻¹)
MoV avant recuit	58,7	1,5571	37,68	1.5483	0.043

Tableau 5-11: Récapitulatif des principales caractéristiques de la multicouche Mo/V avant recuit obtenues à partir des spectres expérimentaux

A partir des distances parallèles on peut calculer les distances perpendiculaires en considérant une contrainte biaxiale. En tenant compte des incertitudes sur les constantes élastiques, les modules de Poisson biaxiaux (001) pour les deux éléments sont donnés par (Chapitre II § 1.2.1):

$$\zeta (\text{Mo}) = (0.714 \pm 0.007)$$

$$\zeta (\text{V}) = (1.041 \pm 0.009)$$

A partir des constantes élastiques et de la distance parallèle, on déduit les distances perpendiculaires de chaque couche:

$$d_{\text{Mo}} = (1.5917 \pm 0.0003) \text{ \AA}$$

$$d_{\text{V}} = (1.4777 \pm 0.0007) \text{ \AA}$$

A partir de la période et des distances perpendiculaires des deux éléments, on retrouve les nombres de plans de chaque couche:

$$n_{\text{Mo}} = 26.3 \pm 0.8$$

$$n_{\text{V}} = 11.4 \pm 0.8$$

Le tableau suivant résume les résultats obtenus sur cet échantillon:

<i>Échantillon</i>	$d_{\text{Mo}} (\text{\AA})$	$d_{\text{V}} (\text{\AA})$	n_{Mo}	n_{V}
MoV avant recuit	1.5917	1.4777	26.3	11.4

Tableau 5-12: Récapitulatif des principales caractéristiques de la multicouche Mo/V avant recuit

Nous avons ainsi obtenu les paramètres qui définissent la structure de la multicouche à partir des résultats expérimentaux, le reste est obtenu à partir de simulations qui s'effectuent avec le logiciel SUPREX et le programme que nous avons écrit.

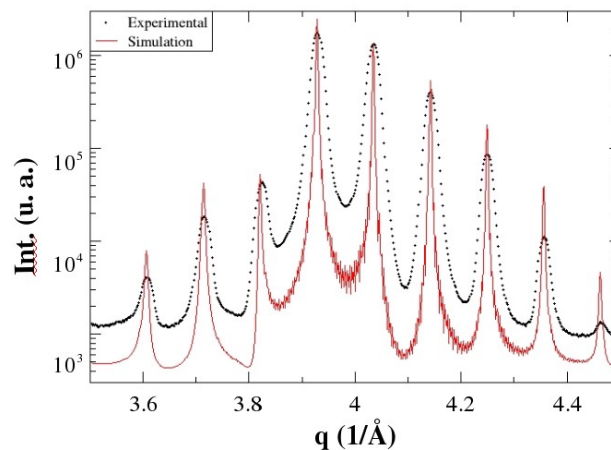


Fig 5-25: Comparaison entre le spectre expérimental et la simulation sans désordre structural (multicouche Mo/V avant recuit)

On observe sur la figure 5-25 qu'à partir des résultats obtenus directement des mesures expérimentales, on obtient un spectre qui reproduit les mêmes positions des satellites.

Néanmoins, en terme d'intensité et de largeur des pics, l'écart est important, d'où la nécessité d'introduire du désordre structural pour reproduire de la meilleur façon possible le spectre expérimental.

2.2.3. Estimation du désordre avec le logiciel SUPREX

L'estimation des paramètres de désordre structural se fait en calculant la valeur du χ^2 en fonction de des paramètres σ_{Mo} et σ_V afin de retrouver le meilleur accord entre la simulation et les mesures expérimentales. Contrairement au cas des échantillons Cu/Ni, on néglige fonction instrumentale sur ces mesures, car elles ont été effectuées à l'ESRF. Afin de donner plus de poids aux intensités maximales des satellites, nous avons choisi de réduire le nombre de points comme le montre la figure 5-26, en supprimant des points au niveau des creux entre les satellites.

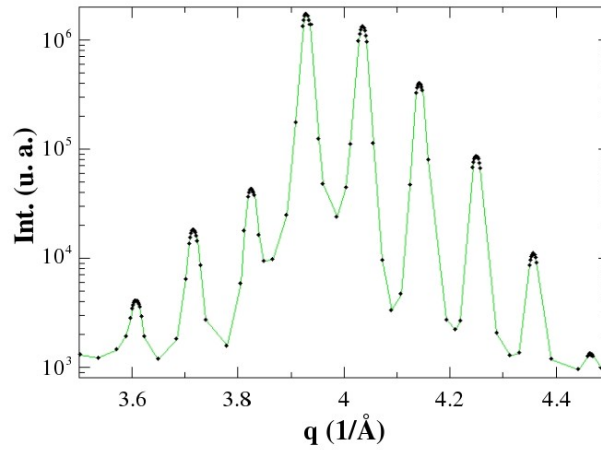


Fig 5-26: Réduction du nombre de points sur le spectre de la multicouche Mo/V avant recuit

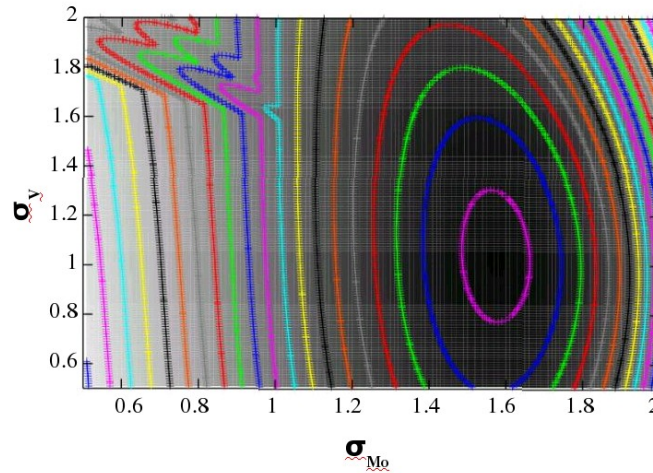


Fig 5-27: Évolution du χ^2 en fonction de σ_{Mo} et σ_V (multicouche Mo/V avant recuit)

L'évolution du χ^2 en fonction des paramètres de désordre est montré sur la figure 5-27. La valeur minimale de χ^2 , pour $e=1$ correspond aux valeurs:

$$\sigma_{nMo} = 1.58 \quad \sigma_{nV} = 1.04 \quad \text{et} \quad \chi^2_{\min} = 0.21$$

Nous avons ainsi obtenu les paramètres qui permettent d'avoir le meilleur accord entre le spectre de diffraction expérimental et celui obtenu par la simulation. La figure 5-28 montre la superposition du spectre expérimental et de la simulation.

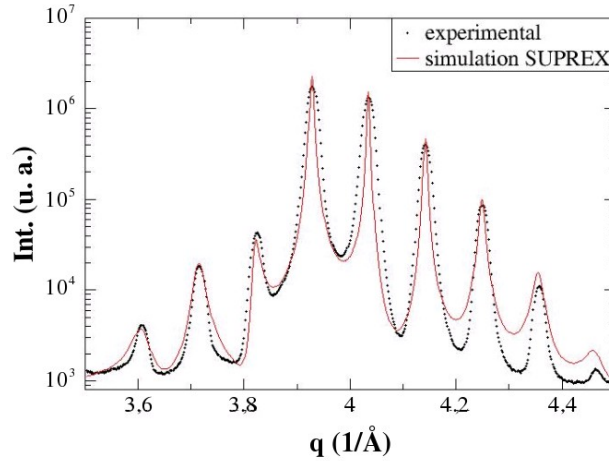


Fig 5-28: Comparaison entre le spectre expérimental et le calcul obtenu par SUPREX en tenant compte des paramètres de désordre (multicouche Mo/V avant recuit)

A partir de ces paramètres on peut encore affiner sur les intervalles donnés par les incertitudes sur les nombre de plans et les distances afin d'avoir le meilleur accord possible. La configuration optimale est alors la suivante:

$$\begin{aligned} d_{Mo} &= 1.5914 \text{ \AA}, \quad n_{Mo} = 26.18 \\ d_V &= 1.478 \text{ \AA}, \quad n_V = 11.51 \\ \sigma_{Mo} &= 1.59, \quad \sigma_V = 1 \\ \chi^2_{\min} &= 0.21 \end{aligned}$$

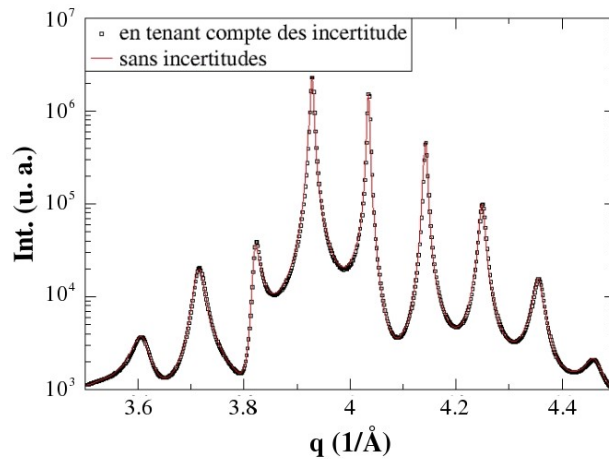


Fig 5-29: Comparaison entre les spectres obtenus par SUPREX en tenant compte des incertitudes sur les paramètres de simulation et sans en tenir compte (multicouche Mo/V avant recuit)

Sachant que l'écart entre cette nouvelle valeur de χ^2 et celle retrouvée auparavant n'est

pas très significatif et que l'écart entre le spectre obtenu sans tenir compte des incertitudes et en tenant compte est infime (*cf* figure 5-29), nous avons choisi de garder comme paramètres de simulation ceux qui ne tiennent pas compte des incertitudes. Nous avons donc introduit toutes ces données dans notre programme afin de simuler l'évolution du spectre lors de la cinétique de diffusion.

2.2.4. Prise en compte du désordre structural dans le programme

Nous avons vu précédemment avec les multicouches Cu/Ni qu'on arrive à bien reproduire le désordre structural de SUPREX avec le programme que nous avons écrit. La seule différence entre les deux calculs réside sur la valeur de la distance à l'interface. SUPREX donne une distance à l'interface qui est la moyenne des deux paramètres perpendiculaires. En revanche dans le programme la distance est obtenue grâce au modèle élastique décrit dans le chapitre précédent (§2.2), on a donc un léger écart entre ces deux distances. ($d_{\text{SUPREX}} = 1.5347 \text{ \AA}$, $d_{\text{prog}} = 1.5396 \text{ \AA}$).

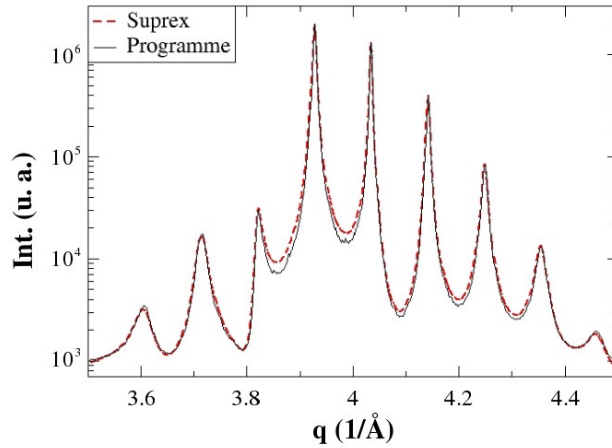


Fig 5-30: Comparaison entre le spectre obtenus avec SUPREX et le programme avec un échantillonnage sur 1000 multicouches pour Mo/V avant recuit

No pic	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
$\Delta I/I$ suprex (1)	89.51%	126.4%	22.43%	40.16%	0	30.64%	107.8%	245%	239%
$\Delta I/I$ suprex (2)	20.79%	6.52%	26.26%	14.99%	0	0.39%	0.84%	23.37%	39.91%
$\Delta I/I$ suprex (3)	20.36%	0.87%	20.37%	16.58%	0	0.46%	1.67%	22.54%	37.33%
$\Delta I/I$ programme	32.28%	5.53%	30.83%	17.77%	0	1.76%	0.47%	15.16%	11.65%

Tableau 5-13: Écarts relatifs entre les intensités maximales normalisées par rapport à l'intensité du satellite I^0 expérimentales et celles calculées pour l'échantillon Mo/V avant recuit. (1) Sans désordre structural, (2) Avec désordre structural, (3) En tenant compte des incertitudes sur les nombres de plans et les distances perpendiculaires.

La figure 5-30 montre l'écart entre le spectre calculé avec SUPREX et celui obtenu grâce au programme. On observe un très léger écart entre les positions et les intensités des satellites qui est dû à la différence entre les distances aux interfaces. Le tableau 5-13 montre

les écarts relatifs entre les rapports des satellites $1^j/1^0$ expérimentaux et simulés, avec SUPREX avec et sans désordre structural et en tenant compte des incertitudes sur les distances et les nombres de plans, ainsi que ceux obtenus par le programme avec les mêmes paramètres de désordre que SUPREX.

La superposition du spectre expérimental et la simulation qui donne le meilleur accord, obtenue avec le programme en tenant compte des paramètres de désordre pour la multicouche avant recuit est montrée sur la figure 5-31.

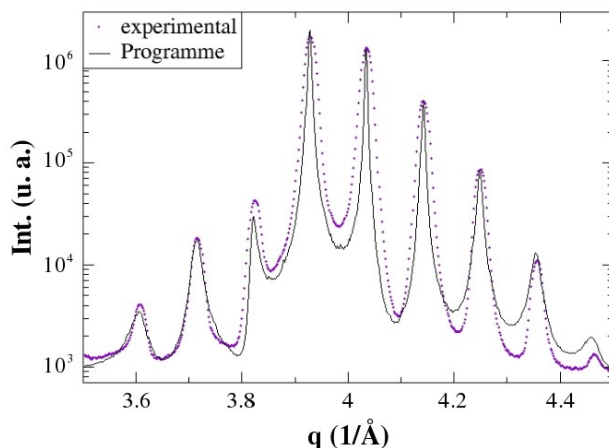


Fig 5-31: Comparaison entre les spectres expérimental et simulé avec le programme (échantillon Mo/V avant recuit).

Nous avons donc obtenu les données qui décrivent au mieux la structure de la multicouche avant recuit. A partir de ces données, on peut effectuer la simulation de l'évolution de la structure lors d'un recuit, afin de la comparer avec le spectre expérimental de l'échantillon recuit. L'accord simulation/expérience permettra alors d'identifier le mécanisme de diffusion.

2.3. Évolution de la structure des multicouches Mo/V lors d'un recuit

Nous allons maintenant comparer les mesures avant et après recuit afin d'analyser l'évolution de cette multicouche. Nous avons superposé les mesures des spectres symétriques aux grands angles perpendiculaires effectuées à 19.9keV à l'ESRF, et les mesures dans la direction parallèles aux interfaces effectuées au laboratoire avec le goniomètre 4 cercles en utilisant une optique appropriée, avant et après recuit, afin d'observer leurs évolutions.

La figure 5-32 montre pour cet échantillon une évolution des mesures symétriques: les satellites se sont déplacés vers les valeurs inférieures de q, et les intensités ont changé. Il en résulte une évolution des structures et une augmentation des distances perpendiculaires moyennes lors du recuit. Sur les mesures parallèles, on note un même pic pour l'ensemble de chaque multicouche, bien qu'en terme de largeur, il y a eu une légère évolution, la position reste la même ce qui signifie qu'elles sont cohérentes et que la distance interplan dans cette direction n'a pas changé.

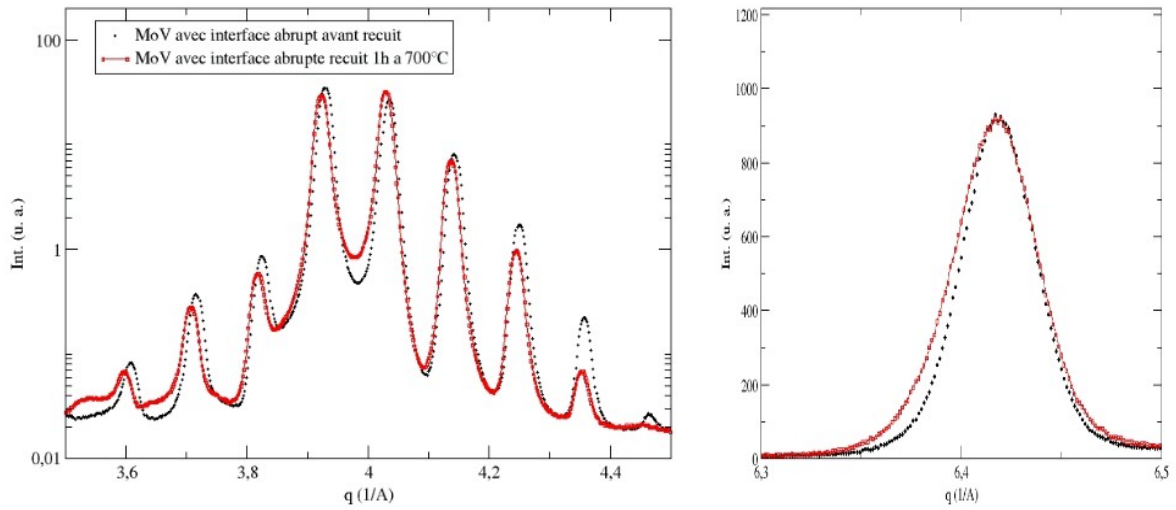


Fig 5-32: Évolution des spectres symétriques aux grands angles perpendiculaire (à gauche) et parallèle aux interfaces (à droite) (multicouche Mo/V avant et après recuit)

De la même manière que pour l'échantillon non recuit, on retrouve les valeurs de la période et des distances parallèles et perpendiculaires moyennes pour l'échantillon recuit. Le tableau 5-14 résume l'ensemble de ces paramètres pour la multicouche avant et après recuit.

<i>Échantillon</i>	<i>Période Λ (Å)</i>	<i>\bar{d} (Å)</i>	<i>Nombre de plans total $n_{Mo}+n_V$</i>	<i>$d_{//}$ (Å)</i>	<i>Largeur du pic dans le plan (Å⁻¹)</i>
MoV avant recuit	58,7	1,5571	37,68	1.5483	0.043
MoV après recuit	58,7	1,5596	37,68	1.5483	0.051

Tableau 5-14: Récapitulatif des principales caractéristiques des échantillons Mo/V obtenues à partir des spectres expérimentaux

Le fait marquant observé sur ces premiers résultats, est que la période de cette multicouche et la distance dans la direction parallèle à la surface n'ont pas évolué.

2.4. Simulation de l'évolution du spectre lors d'un recuit

A partir de la configuration obtenue grâce à l'affinement du spectre de l'échantillon non recuit, nous avons effectué à l'aide de notre programme de simulation des calculs de diffusion pour suivre l'évolution de la structure lors d'un recuit avec le modèle de diffusion décrit précédemment (Chapitre IV §2.1).

Pour connaître le type d'évolution correspondant à notre échantillon, on a calculé la valeur du χ^2 entre les intensités maximales du spectre expérimental de l'échantillon recuit, et celles des spectres obtenus par la simulation, à chaque pas en temps du calcul de la cinétique de diffusion pour chaque valeur de " m ". Les valeurs de χ^2 sont tracées en fonction du paramètre d'asymétrie sur la figure 5-33. N'ayant pas d'échelle de temps réelle, nous avons

choisi de montrer cette évolution en fonction du taux de mélange afin de rendre compte de l'état de mélange de l'échantillon recuit.

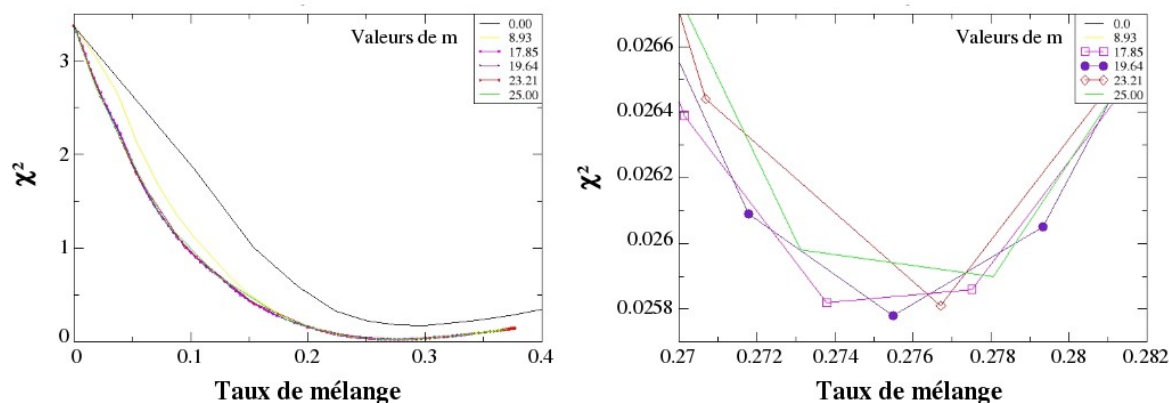


Fig 5-33: Évolution du χ^2 en fonction de l'asymétrie de diffusion et du taux de mélange pour $e = 1$ (multicouche Mo/V recuite 1h à 700°C)

La valeur minimale de χ^2 correspond à une cinétique de diffusion présentant une asymétrie avec un paramètre d'asymétrie "m" autour de 19. La figure 5-34 montre les spectres qui donnent le meilleur accord obtenu sans et avec asymétrie de diffusion. On peut voir que les satellites -2 et -3 sont mieux reproduits dans le cas où on a une asymétrie de diffusion, ceci confirme que le meilleur accord est obtenu en présence d'asymétrie de diffusion lors du recuit.

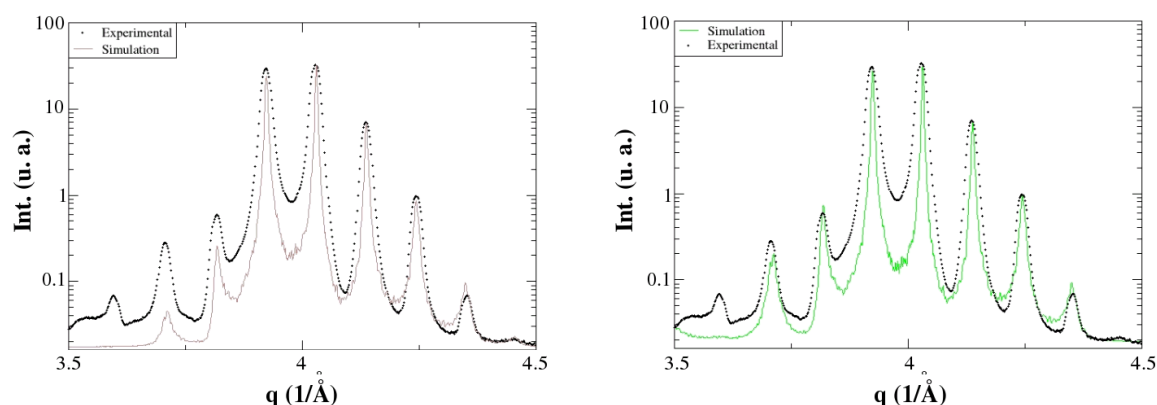


Fig 5-34: Comparaison entre les meilleurs accords entre les simulations et les mesures expérimentales sans asymétrie (à gauche) et avec $m=19.6$ (à droite) multicouche Mo/V recuite 1h à 700°C

Nous avons obtenu ainsi une bonne indication sur la présence d'asymétrie de diffusion. Les calculs montrent que le meilleur accord entre les simulations et les résultats expérimentaux est obtenu avec une forte asymétrie de diffusion, le paramètre "m" étant autour de 19.

La figure 5-35 représente les profils de concentration correspondant à l'état de l'échantillon avant et après recuit, pour l'asymétrie de diffusion déduite de l'analyse et pour le cas où le même taux de mélange serait atteint sans asymétrie de diffusion. On voit clairement que les profils correspondant à l'état recuit sont très différents. En présence d'asymétrie de diffusion, le caractère abrupte du profil de concentration est gardé et on observe un

remplissage de la couche de vanadium en molybdène avec une concentration de mélange homogène. Dans le cas sans asymétrie de diffusion, une zone de mélange se crée au niveau des interfaces.

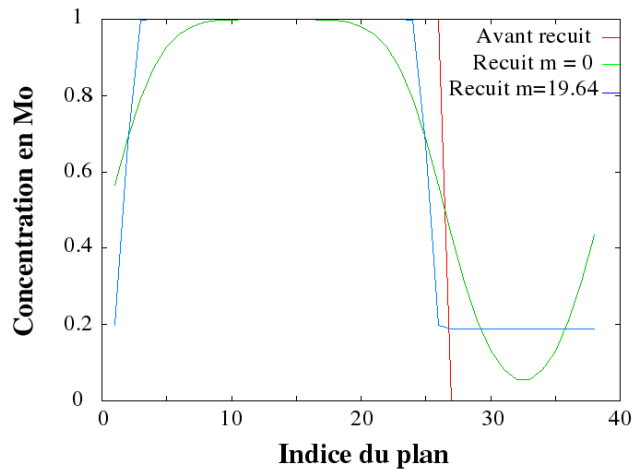


Fig 5-35: Profils de concentration obtenus avant et après recuit pour les deux types dévolution: avec $m=19.6$ et sans asymétrie de diffusion

2.5. Conclusion sur les échantillons Mo/V

A partir de cette étude sur les multicouches Mo/V, nous avons vu que durant les recuits, ces multicouches restent cohérentes avec la même distance dans la direction parallèle aux interfaces. La distance perpendiculaire moyenne tend à augmenter, ce qui rejoint le résultat trouvé dans le chapitre précédent avec le modèle élastique (§2.2.1) qui prédit aussi un gonflement de la multicouche dans la direction perpendiculaire aux interfaces en cours de mélange.

La cinétique de diffusion est caractérisée par une asymétrie de diffusion qui engendre un remplissage de la couche de vanadium par le molybdène de façon homogène, ce qui permet de garder une interface abrupte après le recuit, ceci rejoint les travaux effectués précédemment sur des systèmes complètement miscibles [ERD02][ROU06].

L'ordre de grandeur obtenu du paramètre d'asymétrie " m " est autour de 19, cette valeur est de l'ordre de 15 à 1000°K pour ce système d'après les données bibliographiques présentées dans le chapitre II (§1.2). On trouve donc un ordre de grandeur assez proche de celui donné par la littérature.

3. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre une méthodologie de travail qui permet de retrouver la structure d'une multicouche avant recuit en tenant compte des caractéristiques des éléments qui la forment. Pour l'étude des échantillons recuits, nous avons travaillé de deux manières différentes selon les données dont on dispose. Ainsi, pour les échantillons Cu/Ni, ayant un nombre de mesures conséquent, on a pu comparer les évolutions des intensités des satellites lors du recuit avec la simulation. Par contre, pour les multicouches Mo/V, sachant

que c'est qu'un début d'étude sur ce système, on disposait d'un seul point de la cinétique, ce qui limite notre étude à l'observation des intensités avant et après recuit.

A travers ce chapitre nous avons donc utilisé la technique de modélisation mise en place dans le chapitre IV où profil de concentration, profil de distance et spectre de diffraction résultant sont calculés au cours de la cinétique d'interdiffusion pour différentes asymétries d'interdiffusion. Les évolutions de l'intensité diffractée mesurées pour chaque échantillon et pour les deux systèmes étudiés Cu/Ni et Mo/V sont correctement décrites par des simulations où l'asymétrie de diffusion est importante. L'ordre de grandeur du paramètre d'asymétrie " m " retrouvé est proche de celui donné par la littérature pour chaque système, ce qui conforte ces résultats. Enfin pour le système Cu/Ni, l'accord entre expérience et simulation est obtenu pour une échelle de temps théorique qui est cohérente à la fois avec les temps de recuits effectués et les valeurs des coefficients de diffusion publiées pour ce système.

Bibliographie:

- [BEK98]: D. L. Beke, G. A. Langer, M. Kis-Varga, A. Dudas, P. Nemes, L. Daroczi, G. Kerekes and Z. Erdélyi, *Vacuum* 50(3–4), 373 (1998)
- [ERD02]: Z. Erdélyi, I. A. Szabo, D. L. Beke, *Phys. Rev. Lett.*, 89, 16590 (2002)
- [ERD04]: Z. Erdélyi, G. L. Katona, and D. L. Beke, *Phys. Rev. B*, 69, 113407 (2004)
- [FUL92]: E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, et Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B*, 45, 9292 (1992)
- [LAB98]: S. Labat, Contraintes et déformations dans des multicouches Au/Ni (111): rôle des interfaces et de la microstructure, Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille III (1998)
- [LAN90]: Mehrer, *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Landolt-Börnstein, New Series, III/26 (Berlin: Springer) (1990)
- [ROU06]: J. M. Roussel, P. Bellon, *Phys. Rev. B*, 73, 85403 (2006)
- [TSA84]: T. Tsakalakos, J. E. Hilliard, *J. Appl. Phys.*, 55(8), 2885 (1984)
- [WAN08]: J. Wang, H. S. Liu, L. B. Liu, Z. P. Jin, *Calphad* 32(1), 94 (2008)

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de l'interdiffusion et des contraintes dans des multicouches Cu/Ni (001) et Mo/V (001) déposées par pulvérisation cathodique sur des substrats de MgO (001). L'épaisseur des couches individuelles est comprise entre 2 et 3 nanomètres. La cinétique d'interdiffusion a été étudiée en effectuant une série de recuits à 400°C pour Cu/Ni et 700°C pour Mo/V. La méthode qui a été privilégiée dans ce travail est la diffraction des rayons X couplée à la modélisation.

Une étude détaillée de la structure des multicouches a été menée avant les recuits pour déterminer les conditions initiales de nos échantillons. Elle révèle la nature cohérente des interfaces dans la multicouche; les couches de Cu et Ni adoptent le même paramètre cristallin dans la direction parallèle aux interfaces, de même pour les multicouches Mo/V. Par contre l'ensemble de la multicouche n'est pas cohérent avec le substrat. Cette cohérence des interfaces au sein de l'empilement entraîne un état de déformation et de contrainte très important. Cet état de contrainte est biaxial isotrope dans le plan de l'interface, avec comme valeurs de déformation dans le plan:

de -1,3% à -1,5% dans le Cu,
de 1% à 1,2% dans le Ni,
-1,6% dans le Mo,
2,3% dans le V.

Même si la multicouche n'est pas cohérente avec le substrat elle présente une relation d'orientation marquée avec ce dernier. En effet, la texture des couches, également révélée par diffraction des rayons X, indique une orientation préférentielle des grains. Les relations d'épitaxie avec le substrat sont les suivantes:

(001)[100]Cu/Ni/(001)[100]MgO,
(001)[100]Mo/V/(001)[110]MgO.

La simulation des diagrammes de diffraction symétrique coplanaire a révélé la nature abrupte des interfaces avant interdiffusion.

Pour étudier l'évolution des profils de concentration et de distance lors de la cinétique d'interdiffusion, un programme couplant cinétique d'interdiffusion et évolution des diagrammes de diffraction symétrique coplanaire a été mis en place avec succès. Il s'appuie sur le modèle de Martin (modèle d'Ising cinétique dans l'approximation de champ moyen) pour simuler l'interdiffusion et utilise la théorie cinématique pour calculer le diagramme de diffraction. De plus, il intègre une relation d'élasticité entre champs de déformation et champs de concentration en tenant compte de la cohérence des interfaces.

Ce programme a tout d'abord permis de vérifier la sensibilité de la diffraction des rayons X pour différents couplages entre profils de concentration et profils de déformation et leurs évolutions dans le temps au cours de l'interdiffusion. Il a révélé les limites de l'analyse classique et historique de l'intensité des satellites qui lie directement l'intensité aux paramètres de Fourier du profil de concentration. C'est l'état de déformation qui fixe la limite de cette analyse. Cette limite sur l'amplitude des déformations a été estimée à 2% pour obtenir un accord de 10% sur les coefficients de Fourier du profil de concentration.

Ce programme a ensuite permis d'établir l'existence d'une forte asymétrie de diffusion dans les systèmes Cu-Ni et Mo/V. En effet, dans le cadre du modèle cinétique de Martin, les valeurs du paramètre contrôlant l'asymétrie d'interdiffusion sont comprises entre 7 et 8 à 400°C pour le système Cu-Ni, alors que la valeur du coefficient de diffusion $D(0)$ d'un soluté de Ni dans Cu (qui fixe l'échelle en temps dans nos simulations) est estimée à $1,2-1,3 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ à 400°C. Ces valeurs sont de plus similaires pour les différents échantillons étudiés.

Il est à noter que ces valeurs sont très proches de celles provenant de la littérature ($m=9$ et $D(0)=5,86 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$), établies sur des systèmes non contraints. Ce constat laisse penser que le fort état de déformation de nos multicouches n'affecte pas la cinétique d'interdiffusion.

Cette étude complète l'étude de Tsakalakos et Hilliard menée sur des multicouches Cu/Ni, dans le sens où elle tient compte de l'état de déformation des couches pour l'étude des diagrammes de diffraction et elle intègre l'ensemble du diagramme de diffraction.

Ces résultats valident donc une méthodologie de travail qui intègre la diffraction des rayons X, un modèle atomique d'interdiffusion et un modèle élastique couplant concentration et déformation. Ces résultats valident également la théorie de l'élasticité à l'échelle du nanomètre et en présence de fort gradient de concentration. De plus, ils indiquent que la cinétique d'interdiffusion n'est pas ou peu affectée par l'état de fortes déformations présent dans ces couches.

Dans le futur des études in-situ devraient être menées à bien. Elles permettront un meilleur suivi des diagrammes de diffraction et donc une description plus fine des paramètres pilotant l'interdiffusion. De plus, la possibilité de travailler avec des multicouches présentant des épaisseurs différentes devrait entraîner des états de déformation différents dans les couches et mettre donc l'accent sur l'influence de la déformation sur la cinétique d'interdiffusion.